

UNIVERSITE DE MONTPELLIER

FACULTE DES SCIENCES

T H E S E

présentée à la Faculté des Sciences de Montpellier
pour obtenir le grade de Docteur ès-Sciences Physiques

OXYDES DE TYPE SPINELLE LACUNAIRE

LES SYSTEMES $MO - V_2 O_3 - V O_2$

ET $MO - V_2 O_3 - Ti O_2$

par

Jacqueline SCHAFFNER

Soutenue le 18 Décembre 1970 devant la Commission d'Examen.

JURY :	MM.	A. POTIER	Président
		G. TOURNÉ	Assesseurs
		M. MAURIN	



Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41548307_0008

UNIVERSITE DE MONTPELLIER

FACULTE DES SCIENCES

T H E S E

présentée à la Faculté des Sciences de Montpellier
pour obtenir le grade de Docteur ès-Sciences Physiques

OXYDES DE TYPE SPINELLE LACUNAIRE

LES SYSTEMES $MO - V_2O_3 - VO_2$

ET $MO - V_2O_3 - TiO_2$

par

Jacqueline SCHAFFNER

Soutenue le 18 Décembre 1970 devant la Commission d'Examen.

JURY :	MM.	A. POTIER	Président
		G. TOURNÉ	Assesseurs
		M. MAURIN	

UNIVERSITE DE MONTPELLIER

INSTITUT DES SCIENCES

1975

Le Directeur de l'Institut des Sciences
Monsieur le Recteur de l'Université de Montpellier

OBJET DE LA LETTRE

LES INTERETS

ET



100-100-100

Le Directeur de l'Institut des Sciences
Monsieur le Recteur de l'Université de Montpellier

Le Directeur de l'Institut des Sciences
Monsieur le Recteur de l'Université de Montpellier

FACULTÉ DES SCIENCES
DE L'UNIVERSITÉ DE MONTPELLIER

DOYEN : P. DUMONTET

ASSESSEURS : Ch. SAUVAGE — M. MAURIN

DOYEN HONORAIRE : P. MATHIAS

PROFESSEURS HONORAIRES

R. JACQUES	E. TURRIÈRE	J. GRANIER
M. CASTERAS	J. SOULAS	Ch. BOUHET
E. CARRIÈRE	G. DENISOT	G. CAUQUIL

SECRÉTAIRE GÉNÉRAL : E. SIAU

PROFESSEURS TITULAIRES

MM. M. MOUSSERON		Chimie Organique
J.-P. ROIG		Physique
P. CHATELAIN		Minéralogie et Cristallographie
Mlle O. TUZET		Zoologie
M. G. COUCHET		Mécanique Supérieure

M.	J. SALVINIEN	..	..	..	..	..	..	..	..	..	Chimie — Physique
Mlle	A.-M. VERGNOUX	..	..	..	..	..	..	..	..	..	Physique
MM.	J. AVIAS	..	..	..	..	..	..	..	..	..	Géologie
	P. VIÈLES	..	..	..	..	..	..	..	..	..	Chimie
	J. RABINOVITCH	..	..	..	..	..	..	..	Physique	(C. S. U. P.)	
	E. KAHANE	..	..	..	..	..	..	..	..	Chimie Biologique	
	J.-J. MOREAU	..	..	..	..	..	..	..	Mécanique	Rationnelle	
	B. CHARLES	..	..	..	..	..	..	..	Mathématiques Pures		
	J. MOTTE	..	..	..	..	..	..	..	..	Biologie Végétale	
	R. JOUTY	..	..	..	..	..	..	..	..	..	Physique
	P. DUMONTET	..	..	..	..	..	..	..	..	..	Physique
	R. LEGENDRE	..	..	..	..	..	..	..	..	..	Zoologie
	I. ASSENMACHER	..	..	..	..	..	..	..	Physiologie Animale		
	A. CASADEVALL	..	..	..	..	..	..	..	Chimie Organique		
	B. PISTOULET	..	..	..	..	..	..	..	..	..	Physique
Ch.	ROUMIEU	..	..	..	..	..	..	..	Analyse Supérieure		
	J. ROBIN	..	..	..	..	..	..	..	..	..	Physique
	A. POTIER	..	..	..	..	..	..	Laboratoire des Acides Minéraux			
	R. LAFONT	..	..	..	..	..	..	..	..	..	Physique
	R. JACQUIER	..	..	..	..	..	..	..	..	..	Chimie
	J. FALGUEIRETTES	..	..	..	..	..	..	..	..	Minéralogie	
	J. RÉGNIER	..	..	..	..	..	..	..	..	..	Chimie
Mme	J. CHARLES	..	..	..	..	..	..	..	..	Mathématiques	
MM.	P. CAILLON	..	..	..	..	..	..	..	..	..	Physique
	J. ROUZAUD	..	..	..	..	..	..	..	..	..	Chimie
Ch.	SAUVAGE	..	..	..	..	..	..	..	..	..	Botanique
	H. CHRISTOL	..	..	..	..	..	..	..	Chimie	(E. N. S. I.)	

MM.	R. HAKIM	..	..	..	..	..	..	..	..	..	..	..	..	..	..	Mathématiques
	M. BAUSSET	..	..	..	..	..	..		Mathématiques	(C. S. U.	P.)					
	G. LOUPIAS	..	..	..	..	..	..	..	..	..	..	..	..	..	..	Mathématiques
	G. MASCHERPA		..	..	..	..	..	..	..	..	..	..	..	..	..	Chimie
	C. GOUT	..	..	..	..	..	..	..	..	..	..	..	..	..	..	Physique
	R. JONARD	..	..	..	..	..	..	..	..	..	..	..	..	..	..	Botanique
	F. LAPSCHER	..	..	..	..	..	..	..	..	..	..	..	..	..	..	Physique
	C. COMBES	..	..	..	..	..	..	..	..		Zoologie	(C. S. U.	P.)			
	B. BRUN	..	..	..	..	..	..	..	..	..	..	..	..	..	..	Chimie—Physique
	M. DENIZOT	..	..	..	..	..	..	..	..	..	..	..	..	..	..	Biologie Végétale
	L. KAISER	..	..	..	..	..	..	..		Physique	(C. S. U.	P.)				
	L. GIRAL	..	..	..	..	..	..	..	..	..	..	..	..	..	..	Chimie
	A. COMMEYRAS	..	..	..	..	..	..	..	..	..	..	..	..	..	..	Chimie
	M. AMANIEU	..	..	..	..	..	..	..	..	..	..	..	..	..	..	Sciences et Techniques de l'Eau (Hydrobiologie et Mariculture)
	J. CROUZET	..	..	..	..	..	..	..	..	..	..	..	..	..	..	Sciences et Techniques de l'Alimentation

MAÎTRE DE CONFÉRENCES ASSOCIÉ

M. Y. CORMARY *Géologie*

CHARGÉS D'ENSEIGNEMENT

[illegible]

INSTITUT UNIVERSITAIRE DE TECHNOLOGIE

PROFESSEUR TITULAIRE

M. R. CORRIU Chimie

MAÎTRES DE CONFÉRENCE

MM. CANO Physique
FILLARD Physique
GARCIA Métallurgie — Génie Mécanique
J.-P. TRILLES Biologie
G. BORDURE Physique
L. LASSABATÈRE Electricité — Electronique
G. LECOY Génie Electrique

MAÎTRE DE CONFÉRENCES ASSOCIÉ

M. JOUANNA Génie Civil

CHARGÉ D'ENSEIGNEMENT

M. ESCOUFIER Mathématiques

Ce travail a été réalisé au LABORATOIRE de CHIMIE DES SOLIDES de la FACULTÉ DES SCIENCES de MONTPELLIER, sous la Direction de Monsieur le Professeur TOURNÉ.

J'exprime ici mes remerciements à Monsieur le Professeur TOURNÉ qui m'a initiée à la recherche et m'a guidée tout au long de ce travail.

Mes remerciements sincères vont également vers tous les membres du Laboratoire qui ont bien voulu m'apporter leur aide efficace.

Que Monsieur P. HAGENMULLER, Professeur à la Faculté des Sciences de Bordeaux-Talence, qui a parrainé ce travail, me permette de le remercier respectueusement pour l'intérêt qu'il a porté à cette étude et le soutien dont il m'a fait bénéficier.

Je remercie M. le Professeur POTIER qui m'a fait l'honneur de présider le Jury de cette Thèse, et M. le Professeur MAURIN qui a bien voulu s'intéresser à mon travail et le juger.

I N T R O D U C T I O N

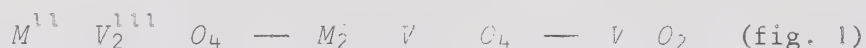
La connaissance, dans l'état solide, des divers degrés d'oxydation du Vanadium est encore peu étendue, comme le montrent les travaux récents qui les concernent (24 à 30). Le Vanadium possède une forte aptitude à former des composés dans lesquels il existe à deux degrés d'oxydation différents. Des composés où interviennent V_V et V_{IV} ont été récemment étudiés, sous le nom de "bronzes de Vanadium", par extension à cet élément de types de composés appelés "bronzes de Tungstène" et contenant simultanément W_{VI} et W_V .

Par contre il y a encore assez peu de travaux sur les composés contenant V_{IV} et V_{III} . Récemment, les oxydes compris entre V_2O_3 et VO_2 (type V_nO_{2n-1}) ont été réétudiés (31) car leurs conditions d'existence étaient mal connues (9). Parmi les oxydes ternaires, seuls sont en cours d'étude des spinelles mixtes de type $M_{1+x}^{III}V_{2-x}O_4$, soit $M_{1+x}^{III}V_{2-2x}^{III}V_x^{IV}O_4$ (13) (14).

Certaines contradictions nous ont paru suffisamment nettes pour que des recherches sur ces spinelles soient entreprises dans le cadre général des systèmes pseudo-ternaires $MO - V_2O_3 - VO_2$. Par extension, il a été nécessaire de placer ces pseudo-ternaires

dans les ternaires réels $M - V - O$. Dans ces ternaires, c'est sur les solutions solides de type spinelle que notre attention s'est portée, permettant de mettre en évidence, comme on le verra, des spinelles non stoechiométriques fortement lacunaires par défaut d'atomes métalliques ($M_{1-x}^{11} V_2 O_4$) dans le système pseudo-binaire $M^{11} V_2^{111} O_4 - V O_2$.

Il était dès lors normal d'associer ce dernier au pseudo-binaire $M^{11} V_2^{111} O_4 - M_2^{11} V^{11} O_4$, où se rencontrent les solutions solides de type spinelle $M_{1+x} V_{2-x} O_4$, et par suite de rechercher des solutions solides lacunaires appartenant au pseudo-ternaire :



Parmi les éléments M , le Zinc a de préférence été étudié en raison de sa tendance très forte à occuper les sites tétraédriques des spinelles. Mais on se heurte à une difficulté sur l'existence et la stabilité de $Zn_2 V O_4$, existence tantôt confirmée ⁽¹⁴⁾ et tantôt niée ⁽¹³⁾. Quelques expériences montreront que, dans ce cas, la valeur de la pression d'oxygène au-dessus du solide joue un rôle important.

Mg^{2+} , Mn^{2+} , Co^{2+} , Cd^{2+} sont aussi utilisés. Le cas de Fe^{2+} a été en partie différé de ce travail par suite de la facile réaction d'oxydo-réduction $Fe^{2+} + V^{4+} \rightleftharpoons Fe^{3+} + V^{3+}$. Il sera présenté à part. Cette réaction ne semble pas se produire avec Mn^{2+} .

L'existence de spinelles lacunaires $M_{1-x}^{11} V_2 O_4$ dans le système $M^{11} V_2^{111} O_4 - V O_2$ paraît être rendue possible par un mécanisme de transfert d'électrons. Pour le vérifier, on a rem-

placé dans certains systèmes $V O_2$ par $Ti O_2$, moins réductible .
 D'où l'étude des pseudo-binaires homologues $M^{11} V_2^{111} O_4 - Ti O_2$.

Dans le courant du travail, quelques études annexes ont été faites et notamment :

¶ la réduction de $V_2 O_5$ par les métaux bivalents à un stade compris entre V^{111} et V^{1V} ;

¶ la préparation des spinelles $M^{11} V_2^{111} O_4$ par une "méthode nouvelle" permettant de les obtenir rigoureusement exempts de V^{1V} , ce qui ne semblait pas être toujours le cas dans certains travaux antérieurs;

¶ toutes les études cristallographiques et physiques nécessaires à la connaissance des produits obtenus.

L'étude des pseudo-ternaires $M O - V_2 O_3 - M' O_2$ porte essentiellement sur la mise en évidence dans ces systèmes de composés de type spinelle. Ces composés sont dus à la formation de solutions solides entre $M V_2 O_4$ et des oxydes tels que $M'^{1V} O_2$, ou $M_2 V^{1V} O_4$. Il nous a donc paru nécessaire de préparer en premier lieu un spinelle $M V_2 O_4$ très pur.

Comme nous le verrons, la réaction classique $V_2 O_3 + MO \rightarrow MV_2 O_4$ n'aboutit pas dans tous les cas à un spinelle suffisamment pur. On a donc étudié la formation de $M V_2 O_4$ à partir de mélanges d e

poudres $V O_2 - M$. Mais il apparaît que, sauf dans le cas du zinc, la réaction $2 V O_2 + M \rightarrow M V_2 O_4$ est très lente.

Les spinelles $M V_2 O_4$ ont finalement été obtenus purs et stoe -
chiométriques, par une méthode nouvelle de préparation dont l'exposé
fait l'objet du premier chapitre de ce travail.

M É T H O D E N O U V E L L E
D E P R É P A R A T I O N D E S S P I N E L L E S
D E V A N A D I U M T R I V A L E N T



La préparation des oxydes mixtes de Vanadium trivalent de type spinelle $M \ V_2 \ O_4$, est effectuée généralement à partir des oxydes simples $M \ O$ et $V_2 \ O_3$. Il faut opérer en tube de silice scellé sous vide, à 800° - 1000° C ; même dans ces conditions expérimentales, $Fe \ V_2 \ O_4$ n'est pas obtenu pur, et nécessite une atmosphère soigneusement dosée de $C \ O + C \ O_2$ ⁽¹⁾. De plus, le sesquioxyde de Vanadium $V_2 \ O_3$ nécessaire, formé au cours de la réduction du pentoxyde $V_2 \ O_5$ par l'hydrogène, est obtenu difficilement stoechiométrique : après trois réductions à 1000° C de $V_2 \ O_5$ par l'hydrogène, entrecoupées de broyages soignés, l'oxyde de Vanadium obtenu présente encore un léger excès d'oxygène : $V_{1,984} \ O_3$.

On a donc essayé de préparer les oxydes de type spinelle $M \ V_2 \ O_4$, en réduisant le pentoxyde $V_2 \ O_5$ par les sulfures $M \ S$ de métaux bivalents ($M = Mn, Zn, Mg, Co, Fe$). Cette réduction est faite sous atmosphère d'azote. On a ainsi obtenu les spinelles $M \ V_2 \ O_4$ purs.

I. PRODUITS INITIAUX ET MODE OPÉRATOIRE

L'oxyde commercial $V_2 O_5$ n'étant pas suffisamment pur, doit être purifié par transformation en métavanadate d'ammonium qui est ensuite calciné à $500^\circ\text{--}550^\circ\text{C}$.

Le sulfure de zinc $Zn S$ est obtenu par précipitation à partir d'une solution de sulfate de zinc $Zn S O_4$, $7 H_2 O$, saturée d'hydrogène sulfuré.

Le sulfure de manganèse $Mn S$ est aussi formé par précipitation, dans une solution de chlorure de manganèse $Mn Cl_2$, $4 H_2 O$, saturée de $H_2 S$ et chauffée jusqu'à obtention de la variété verte stable, type $Na Cl$, du sulfure.

Le sulfure de magnésium $Mg S$ s'obtient par passage à 1000°C d'un courant d'hydrogène sulfuré sur la carnallite ammoniacale : $N H_4 Cl$. $Mg Cl_2$, $6 H_2 O$. Le produit formé est très pur.

Les sulfures $Fe S$ et $Co S$ sont obtenus dans l'état solide par synthèse des corps simples en proportions stoechiométriques. Les mélanges pulvérulents finement broyés et comprimés, sont chauffés en tube de silice scellé sous vide, 24 heures à 1000°C pour $Fe S$ et 2 à 3 jours à 650°C pour $Co S$. Le cobalt est préalablement obtenu en réduisant par un courant d'hydrogène à 500°C de l'oxalate de cobalt. Le métal est alors conservé dans l'alcool, pour éviter toute trace d'oxydation.

Le même appareillage est utilisé pour la formation de tous les spinelles. Les produits ($M S$ et $V_2 O_5$) sont finement broyés, et le mélange est comprimé sous vide. Les réactions sont effectuées en tube de céramique étanche, en atmosphère d'azote purifié, exempt d'oxygène.

La préparation des spinelles $M V_2 O_4$ à partir de $V_2 O_5$ et des sulfures de métaux bivalents, se fait suivant la réaction :



Cette réaction a lieu dans tous les cas malgré les différences structurales des sulfures :

¶ $Zn S$ est sous la forme blende,

¶ $Mg S$ et $Mn S$ sont du type $Na Cl$,

¶ $Fe S$ et $Co S$ sont du type $Ni As$.

Il faut noter cependant que la réaction est beaucoup plus lente avec $Fe S$ et $Co S$, ces sulfures ayant dû être préparés dans l'état solide à partir des éléments, pour être obtenus sans trace d'oxyde. En effet, par précipitation sous courant de $H_2 S$, on ne peut éviter, à côté des sulfures, la formation de traces d'oxydes, et de $Co (O H) S$ ou $Fe (O H) S$.

II. MÉCANISME DE RÉACTION

Le mécanisme de réaction est particulièrement net avec le sulfure $Zn S$, pour lequel tous les stades ont pu être mis en évidence.

Les produits obtenus par chauffage du mélange $V_2 O_5 - Zn S$ ont été identifiés par radiocristallographie et les gaz dégagés ($S O_2$ et S libre) sont dosés :

¶ l'anhydride sulfureux $S O_2$ est recueilli dans le barboteur de sortie contenant de l'eau oxygénée de titre connu. L'acide sulfurique formé est alors dosé par une solution de soude.

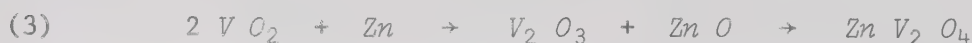
¶ le soufre libre se dépose sur les parois froides du four ; il est ensuite oxydé dans un courant d'oxygène à $500^\circ - 600^\circ C$, et l'anhydride sulfureux formé est dosé comme précédemment.

On note deux étapes de réaction :

1. La première étape est très rapide et se fait à basse température. Après 2 heures de chauffage à $600^\circ C$ d'un mélange équimoléculaire de $Zn S$ et $V_2 O_5$, les phases spinelle $Zn V_2 O_4$ déjà formé, sulfure de zinc $Zn S$, et dioxyde de Vanadium $V O_2$ sont présentes. L'ensemble du pentoxyde de Vanadium est donc très rapidement réduit en $V O_2$ par le sulfure de zinc. Le dosage des gaz dégagés montre qu'il ne s'est formé que de l'anhydride sulfureux. Dans cette première étape, on n'observe jamais la présence de $Zn O$ ni le dégagement de soufre. La seule réaction possible est donc :



Zn doit réduire immédiatement $V O_2$ en $V_2 O_3$ avec formation de spinelle de V_{111} car il n'est absolument pas détecté.



Donc :



Un chauffage progressif à $500^\circ C$ des mélanges $(Zn S + 2 V_2 O_5)$, de 1 heure à 48 heures, permet de préciser ce premier stade de réaction et de montrer que la réaction débute avant la fusion de $V_2 O_5$. Au bout d'une heure déjà, apparaissent à côté de $V_2 O_5$ et $Zn S$ qui n'ont pas réagi, $V O_2$ et, très faiblement, $Zn V_2 O_4$. Pour les produits chauffés pendant 2 heures, 6 heures, 12 heures, on note une augmentation des proportions de $V O_2$ et du spinelle, et une diminution de celles de $V_2 O_5$ et de $Zn S$. Après 12 h à $500^\circ C$, $V_2 O_5$ est complètement réduit en $V O_2$.

En aucun cas, le métal M n'est mis en évidence, les réactions (3) étant très rapides, même à basse température; et les phases $V O_2$ et $M V_2 O_4$ sont toujours les seules identifiées dans le produit final. Cependant, si la vitesse de refroidissement est rapide, $V O_2$ n'apparaît alors qu'en très faible quantité, trop faible par rapport à la quantité attendue. On verra que cette

dissimulation apparente de $V O_2$ est due à la formation d'une solution solide avec le spinelle.

2. La deuxième étape de réaction est plus lente :



A $600^\circ C$, pour une durée de chauffe de 5 heures, 7 heures, 15 h, 24 h, on note la diminution progressive de $V O_2$ et $Zn S$, ainsi que l'augmentation du spinelle de V_{111} . Simultanément, le dosage des gaz indique le dégagement de soufre (Tableau I). Après 70 h de chauffage, du dioxyde de Vanadium subsiste encore. Par contre, à $900^\circ C$, $V_2 O_3$ apparaît en grande quantité, et au bout de 24 h, la réaction est totale. On obtient le spinelle de V_{111} , $Zn V_2 O_4$ stoechiométrique et bien cristallisé. Le Tableau II montre que la réaction n'est totale après 24 heures qu'à $900^\circ C$. Au-dessous de cette température, $V O_2$ subsiste encore. La réduction de V_{10} en V_{111} a lieu par action du zinc sur le dioxyde de Vanadium, le soufre libéré se condensant sur les parois froides du tube, et n'intervenant pas dans la réaction. Cependant, on peut penser que le soufre formé entretient une atmosphère réductrice au-dessus du produit pendant la réaction.

Les réactions (3), (4) et (5) ont été expérimentalement vérifiées.

TABLEAU I

(V ₂ O ₅ + Zn S) comprimés (sous vide ou en atmosphère d'azote)		
Température 600° C		
Durée (heures)	SO ₂ (% de la masse V ₂ O ₅ + ZnS)	S (% de la masse V ₂ O ₅ + ZnS)
2	10,6	0
17	11,6	3,3
41	11,6	4,17
	Théor. 11,45	Théor. 5,725

TABLEAU II

(V ₂ O ₅ + Zn S) comprimés (sous vide ou en atmosphère d'azote)			
Durée : 24 heures			
Température	S O ₂ (%)	S (%)	Total (%)
600° C	11,3	3,3	14,6
700° C	11,5	4,5	16,0
800° C	11,45	5,5	16,95
900° C	11,45	5,6	17,05
Calculé selon (1)	11,45	5,725	17,175

L'augmentation du rapport de composition $Zn S / V_2 O_5$ au-delà de 1, n'accélère pas la réaction et l'excès de $Zn S$ subsiste à côté du spinelle $Zn V_2 O_4$ dont il peut être facilement séparé par lavage à l'acide chlorhydrique dilué.

Ce mécanisme de réaction a été constaté sans modification apparente pour le sulfure $Mg S$. Mais, pour $Mn S$, $Fe S$ et $Co S$, il est nécessaire de mettre un excès de sulfure et la réaction n'est totale qu'à $1000^\circ C$ et après 40 à 70 heures de chauffage. Les vitesses de réduction de $V_2 O_5$ par $M S$ diminuent dans l'ordre :

$Zn S$	$Mg S$	$Mn S$	$Fe S$	$Co S$
24 h	48 h	48 h	60 h	70 h
900°	900°	$1000^\circ C$	$1000^\circ C$	$1000^\circ C$

Les spinelles obtenus sont alors bien cristallisés ; leurs paramètres déterminés par diagramme de Rayons X *Debye—Scherrer* avec le montage en retour, concordent avec les données antérieures ⁽²⁾, ⁽³⁾, ⁽⁴⁾.

Remarque :

Le spinelle de cadmium, facilement obtenu en tube scellé à partir de $Cd O$ et $V_2 O_3$ à $800^\circ C$ ⁽⁵⁾, n'a pu être formé par la méthode décrite ci-dessus. Dès $700^\circ C$, la réaction aboutit au métal pur. En effet, la réaction :



ne peut avoir lieu. Nous avons vu, en étudiant le mécanisme de la

réaction (1), que dans l'une des étapes intermédiaires il y a formation d'oxydes $V_2 O_3 + M O$. Or dans le cas envisagé, $Cd O$ est un oxyde peu stable, très rapidement réduit par $V_2 O_3$:



Le soufre présent réduit alors le dioxyde $V O_2$ en $V_2 O_3$:



Le mécanisme de réaction est le même si on remplace $Cd S$ par $Ni S$ ou $Cu S$ (les spinelles de Ni et Cu n'ont d'ailleurs jamais été obtenus). Mais, alors que le nickel ou le cuivre restent dans la pastille, le cadmium, à l'état de vapeur aux températures de réaction, est entraîné par le courant d'azote et se condense dans les parties plus froides du tube, vers $300^\circ C$. Avec un courant d'azote de 50 à $75 \text{ cm}^3/\text{mn}$, il se forme des *whiskers* de cadmium. Ces derniers sont reliés par des *buissons* filamenteux volumineux formés de trichites enchevêtrés. Leur longueur varie de 1 à 20 millimètres, et leur épaisseur de 1 à 10μ ; leur section est hexagonale. Ils résistent peu à l'oxydation. Lorsqu'on diminue la vitesse du courant d'azote, on n'obtient plus de trichites, mais des plaquettes hexagonales de cadmium, de largeur inférieure à 5 mm.

III. DOSAGE DES SPINELLES FORMÉS

Les spinelles sont attaqués par l'acide nitrique concentré bouil-

lant. Les différents éléments sont alors dosés ; les erreurs d'analyse sont déterminées par la méthode des moindres carrés. Chaque dosage a, en moyenne, été effectué trois fois. On a donc déterminé la précision de la méthode d'analyse utilisée, en dosant trois solutions contenant une quantité connue de l'élément considéré.

1. Le *Vanadium*, au degré d'oxydation (v), est dosé par colorimétrie, par formation du complexe phosphovanadotungstique jaune. Le spectrophotomètre utilisé est un appareil *Jobin-Yvon* à simple faisceau. L'étalonnage est fait avec une solution d'oxyde V_2O_5 en présence des ions *Zn*, *Co*, *Mn*, *Mg* ou *Cd* selon le spinelle dosé. En présence de manganèse, il faut détruire la coloration due au permanganate qui pourrait se former, par addition d'acide oxalique en quantité voisine de celle calculée d'après la quantité de manganèse.

Pour connaître la précision de la mesure sur le dosage du Vanadium par colorimétrie, on a mesuré la densité optique de trois solutions obtenues à partir de trois pesées d'hémipentoxyde de Vanadium V_2O_5 , correspondant exactement à 200 mg de Vanadium (v) dans 5 cm³ de solution.

L'erreur évaluée sur le dosage du Vanadium est de $\pm 0,5 \%$ pour trois mesures.

2. Le *manganèse* a aussi été dosé par colorimétrie du permanganate de potassium formé par oxydation de Mn^{2+} par le periodate de

potassium. La précision sur le dosage par cette méthode a été déterminée en mesurant la densité optique (à 522 mμ) de trois solutions de sulfate de manganèse $MnSO_4$, 1 H_2O déshydraté à une température supérieure à 200° C, contenant exactement 0,8 mg de manganèse dans 50 cm³ de solution.

La précision obtenue est la même que celle du dosage précédent. La quantité de manganèse contenue dans le spinelle dosé est déterminée à 0,5 % près.

3. Le zinc et le cadmium sont dosés par précipitation du sulfure ZnS ou CdS par un courant de H_2S en milieu tampon citrique—formique, puis calcination du sulfure (à 1000° C pour ZnS , à 900° C pour CdS) et, pesée de l'oxyde ZnO ou CdO obtenu.

La précision de la mesure sur ces dosages gravimétriques a été déterminée, à partir du dosage de trois solutions d'acétate de zinc correspondant exactement à 23,05 mg de zinc, donc à 28,70 mg de ZnO . L'écart par rapport à la valeur moyenne est de 0,6 %.

4. Le cobalt et le magnésium ont été dosés par formation d'un complexe avec l'*EDTA* de sodium à pH 10, après avoir précipité le Vanadium (v), par l'oxine en milieu tampon acide acétique — acétate de sodium. L'excès d'*EDTA* est dosé par une solution étalon de zinc.

On a dosé trois solutions d'acétate de cobalt ; ceci a permis de

déterminer l'erreur sur le dosage volumétrique du cobalt et du magnésium, qui est de $\pm 0,4 \%$.

IV. FORMATION DE SPINELLES MIXTES

Les solutions solides $M_{1-x}M'_xV_2O_4$ formées généralement à partir des mélanges d'oxydes M_2O_3 , M'_2O_3 et V_2O_5 (13) sont obtenues également dans la réaction de V_2O_5 par les sulfures. On les prépare à partir de mélanges $(V_2O_5, (1-x)MS, xM'S_2)$ sous atmosphère d'azote. Les spinelles mixtes de Vanadium trivalent contenant du zinc sont les plus facilement obtenus. Les valeurs des paramètres varient régulièrement entre celles des deux spinelles simples :

ZnV_2O_4	$a = 8,410 \text{ \AA} \pm 0,002$
$Mn_{0,5}Zn_{0,5}V_2O_4$	$a = 8,460 \text{ \AA} \pm 0,002$
$Mn_{0,8}Zn_{0,2}V_2O_4$	$a = 8,502 \text{ \AA} \pm 0,002$
MnV_2O_4	$a = 8,522 \text{ \AA} \pm 0,002$
CoV_2O_4	$a = 8,407 \text{ \AA} \pm 0,002$
$Mn_{0,5}Co_{0,5}V_2O_4$	$a = 8,461 \text{ \AA} \pm 0,002$
MnV_2O_4	$a = 8,522 \text{ \AA} \pm 0,002$

Les essais de préparation de spinelles mixtes contenant Ni ou Cd , même en très faible quantité, n'ont pas donné de résultat positif, NiS ou CdS donnant toujours Ni ou Cd métalliques.

En résumé :

La méthode de formation de spinelles $M V_2 O_4$ à partir de $V_2 O_5$ et $M S$ sous courant de gaz inerte, est simple et permet, nous l'avons vu, d'obtenir des spinelles très purs et bien cristallisés. Elle présente en outre, par rapport à la méthode habituelle de préparation à partir des oxydes $V_2 O_3$ et $M O$, l'avantage d'être rapide.

ETUDE DES SYSTÈMES



Dans le chapitre précédent, on avait qualitativement observé que l'excès de dioxyde de Vanadium $V O_2$ intervenant dans la réduction de l'hémipentoxyde $V_2 O_5$ par un sulfure, n'apparaît que faiblement par rapport au bilan de la réaction ; on verra dans un prochain chapitre que le même phénomène se produit dans la réduction de $V_2 O_5$ par un métal bivalent. Une raison simple de ce phénomène pouvait être la formation de solutions solides entre le produit final (spinelles $M V_2 O_4$) et $V O_2$. C'est ce qu'on vérifie en étudiant le système $M V_2 O_4 \text{---} V O_2$.

L'étude de ces éventuelles solutions solides entre donc dans celle des binaires $M V_2 O_4 \text{---} V O_2$ et plus généralement dans celle des ternaires $M O \text{---} V_2 O_5 \text{---} V O_2$.

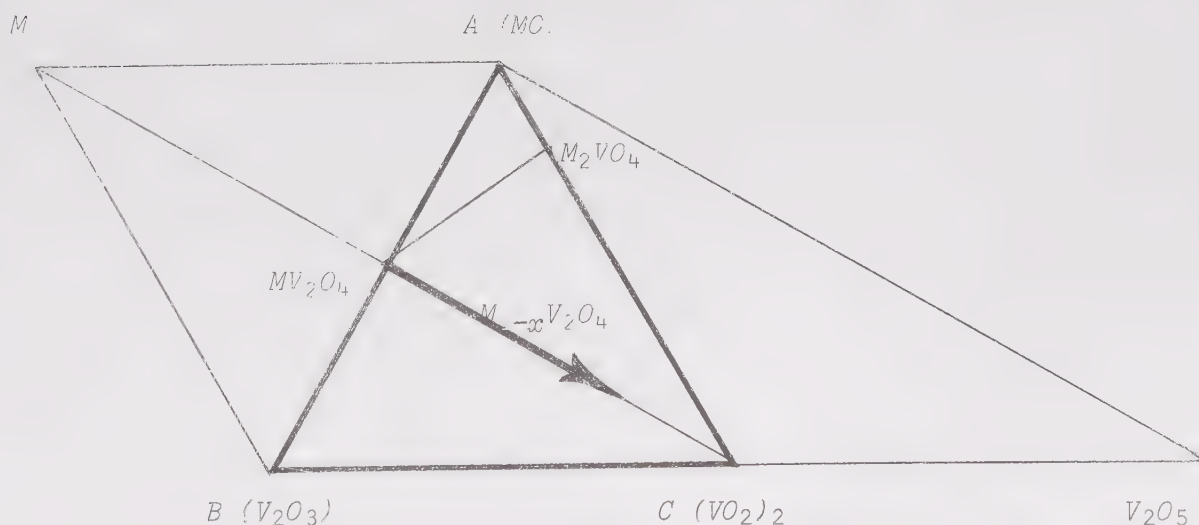
La représentation graphique choisie pour ces systèmes ternaires est donnée ci-dessous (fig. 1) :

¶ les sommets A, B, C, du triangle équilatéral correspondent

aux oxydes purs MO , V_2O_3 et $(VO_2)_2$. Tous les vecteurs équipollents à BC correspondent à un écart d'un atome d'oxygène par mole de produit A , B , ou C .

¶ les compositions des solutions solides du binaire à étudier sont sur la droite joignant le sommet $C : (VO_2)_2$ au milieu du côté $AB : MV_2O_4$. Les mêmes compositions s'obtiennent à partir des composants initiaux M et $(VO_2)_2$. On vérifie que cette réaction a lieu.

On se limite en général à l'étude des systèmes des phases solides. Le triangle $MO \text{---} (VO_2)_2 \text{---} V_2O_5$ a déjà été étudié ⁽⁷⁾ pour des températures de $630^\circ C$.



Température : $1000^\circ C$; pression partielle d'oxygène : 10^{-5} mm de Hg

Fig. 1

I. ETUDE DES PSEUDO-BINAIRES $M V_2 O_4 \text{---} V O_2$

Dans ces pseudo-binaires, il existe un domaine monophasé de solutions solides $M_{1-x} V_2 O_4$, dont on a déterminé les limites en fonction de la température. Toute cette étude a été faite à pression constante, les produits de départ étant chauffés en tube de silice scellé dans lequel la pression résiduelle des gaz non condensables est d'environ $5 \cdot 10^{-5}$ mm de Hg d'air soit 10^{-5} mm de Hg d'oxygène.

1. Traitement des échantillons

Les mélanges d'oxydes $M V_2 O_4$ et $V O_2$ comprimés sous vide, sont chauffés en tube de silice scellé sous vide comme il a été indiqué. Ces oxydes sont en général chauffés pendant 3 ou 4 jours à 900°C . Au-delà de cette température, certaines solutions solides riches en V , ($Co_{1-x} V_2 O_4$, $Mn_{1-x} V_2 O_4$ ou encore $Cd_{1-x} V_2 O_4$) ne sont pas stables. Par contre dans le cas du zinc ou du magnésium, la température peut atteindre 1000°C et même 1200°C (cas de $Zn_{1-x} V_2 O_4$) sans qu'il y ait décomposition de la solution solide.

Les produits à étudier, formés à température élevée, sont ensuite recuits pendant plusieurs jours aux différentes températures choisies, puis refroidies jusqu'à la température ordinaire par trempe rapide dans l'eau. Les produits obtenus sont lavés à l'acide chlorhydrique dilué pour éliminer l'oxyde $V O_2$ libre, puis dosés par les méthodes précédemment décrites. La méthode utilisée pour

le dosage du Vanadium dans les spinelles $M V_2 O_4$ (formation d'un complexe phosphovanadotungstique et colorimétrie) ne permettant de doser le Vanadium qu'après passage à son degré d'oxydation supérieur, on a pour quelques composés, dosé séparément le Vanadium (iii) et le Vanadium (iv) selon la méthode de *Reuter* et *Siewert* ⁽⁸⁾ : le produit est dissous dans l'acide phosphorique concentré et froid pour éviter l'oxydation du Vanadium (iii). On oxyde alors le Vanadium (iii) en Vanadium (iv) par une solution 0,1 N de $K Mn O_4$, et on ajoute un excès connu de permanganate de potassium pour dépasser légèrement le degré (iv) du Vanadium. Tout le Vanadium est alors réduit au degré (iv) par une solution de sulfate ferreux de concentration 0,1 N en présence de diphénylamine sulfonate de baryum. Ceci permet de connaître la quantité de Vanadium (iii) du composé. Le Vanadium total est dosé par colorimétrie sur un autre échantillon du même produit. La quantité de Vanadium (iv) contenu dans la solution solide est calculée par différence. On a ainsi vérifié que tout le Vanadium (iv) ajouté restait bien au degré d'oxydation

2. Détermination de la limite de solution solide en fonction de la température

La quantité de $V O_2$ pouvant former une solution solide avec le spinelle augmente en fonction de la température et cette augmentation varie suivant la nature de M . Par contre, on remarque que la composition limite de la solution solide pour les basses températures ($< 200^\circ C$) est pratiquement la même pour tous les spinelles étudiés

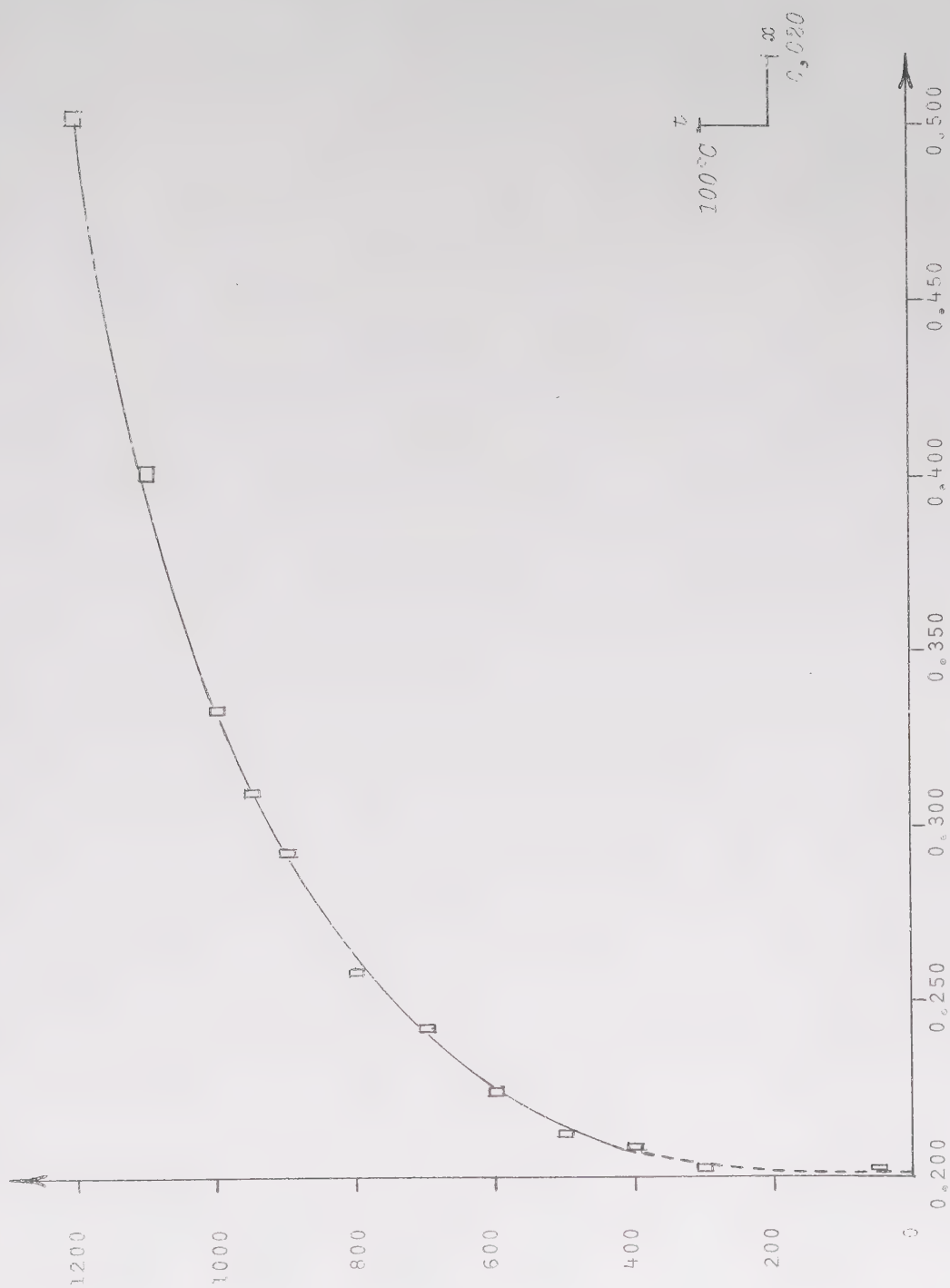
(sauf pour le spinelle de cadmium $Cd V_2 O_4$) : elle est voisine de 0,8 $M V_2 O_4 \longrightarrow 0,4 V O_2$ ou $x = 0,2$ ce qui correspond à un rapport molaire :

$$\frac{VO_2}{M V_2 O_4} = \frac{1}{2}$$

Rien pour l'instant ne permet de savoir si cette valeur particulière est due à un phénomène d'ordre. Cette valeur de x , assez importante, explique donc que l'oxyde de Vanadium $V O_2$ passe inaperçu dans l'étude de la réduction de $V_2 O_5$ par les sulfures MS , lorsque la réaction est incomplète.

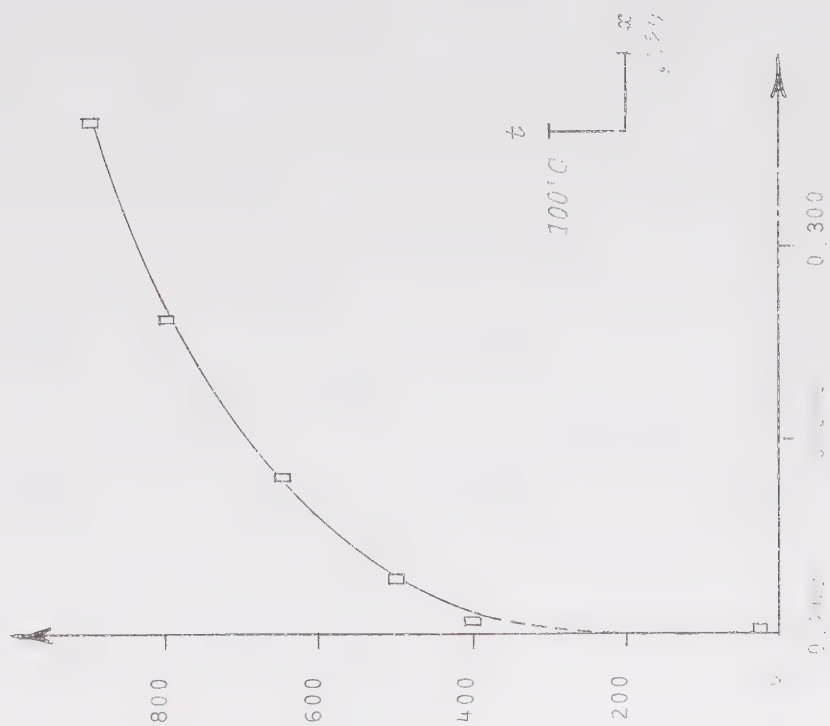
La courbe de composition en fonction de la température a pu être tracée pour tous les spinelles étudiés jusqu'à 900° C. Au-delà de cette température, seules les solutions solides $Mg_{1-x} V_2 O_4$ et $Zn_{1-x} V_2 O_4$ existent et nous avons pu tracer la courbe de composition en fonction de la température jusqu'à 1200° C pour la solution solide $Zn V_2 O_4 \longrightarrow V O_2$, et jusqu'à 1000° C pour la solution solide $Mg V_2 O_4 \longrightarrow V O_2$.

La limite de composition des solutions solides varie beaucoup en fonction de la température dans le cas des spinelles $Mg V_2 O_4$, $Zn V_2 O_4$ et $Co V_2 O_4$. Elle varie beaucoup moins pour la solution solide $Mn V_2 O_4 \longrightarrow V O_2$ et elle est extrêmement faible avec le cadmium : $Cd V_2 O_4 \longrightarrow V O_2$ où $x = 0,0437$ à 900° C. (Fig. 2, 3, 4, 5, et Tableau III).



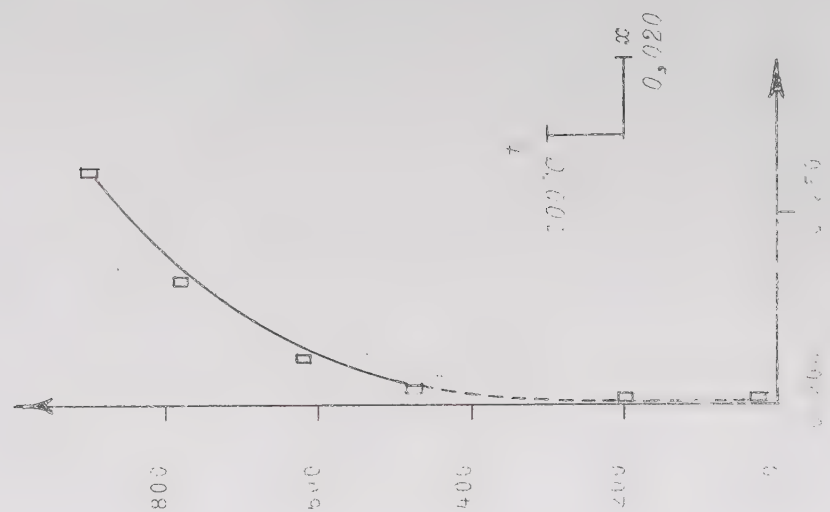
(1 - x) Zn O_4 , 2 x V O_2

Fig. 2



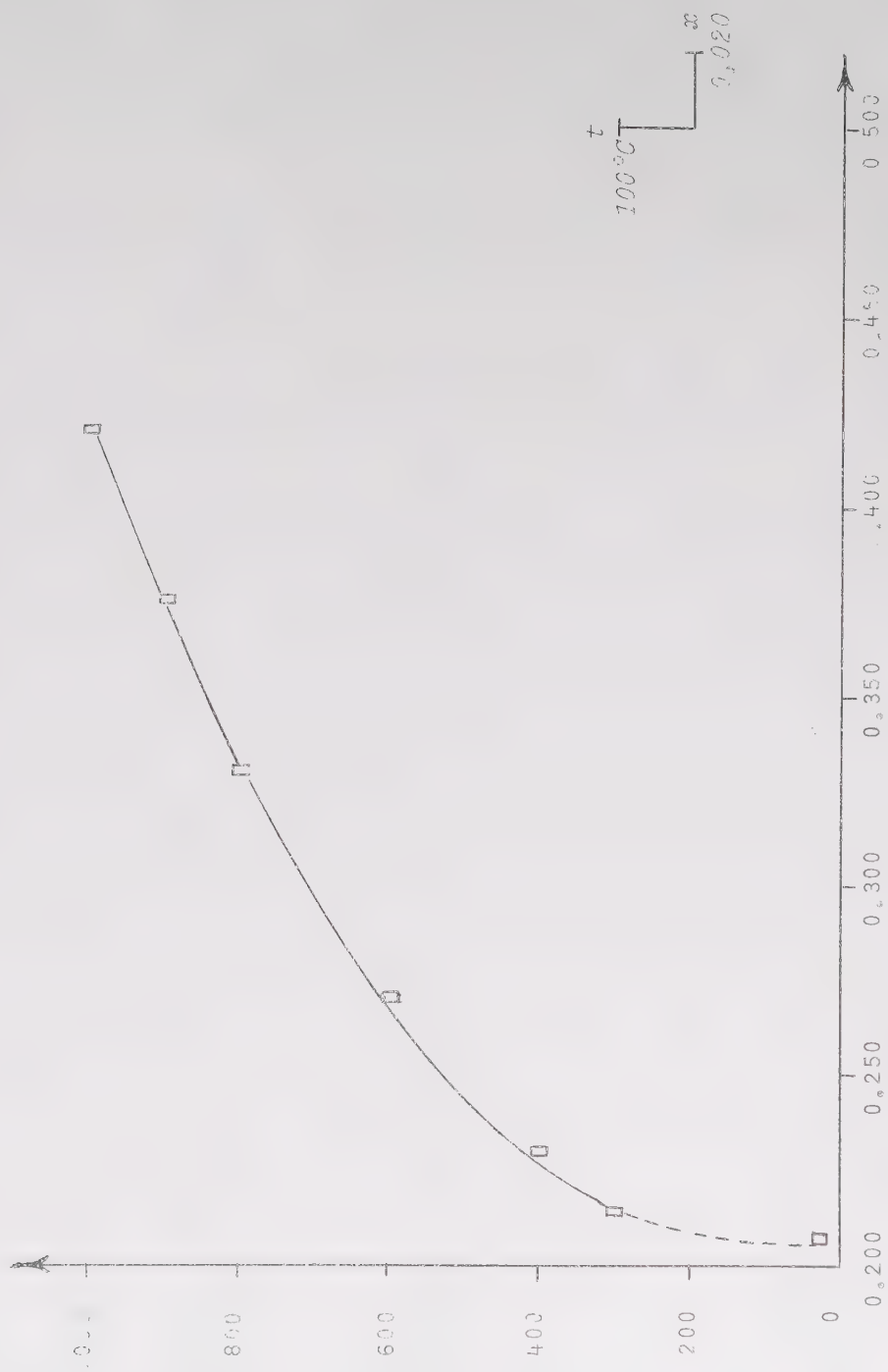
(1 - x) $\text{Co V}_2 \text{O}_4$, 2 x V O_2

Fig. 3



(1 - x) $\text{Cu. } 2 x \text{V O}_2$

Fig. 4



(: - ∞) $\text{Mg } V_2 C_4, 2 x V O_2$

Fig. 5

TABLEAU III

$(1-x) \text{Co V}_2 \text{O}_4, x \text{V}_2 \text{O}_4$		$(1-x) \text{Mg V}_2 \text{O}_4, x \text{V}_2 \text{O}_4$	
Températures	x	Températures	x
t° ambiante	0,201	t° ambiante	0,201
400°	0,203	300°	0,212
500°	0,210	400°	0,216
650°	0,240	600°	0,270
800°	0,281	800°	0,330
850°	0,300	900°	0,375
900°	0,312	1000°	0,420

$(1-x) \text{Zn V}_2 \text{O}_4, x \text{V}_2 \text{O}_4$		$(1-x) \text{Mn V}_2 \text{O}_4, x \text{V}_2 \text{O}_4$	
Températures	x	Températures	x
t° ambiante	0,203	t° ambiante	0,202
400°	0,208	200°	0,202
500°	0,212	475°	0,204
600°	0,224	620°	0,212
700°	0,242	780°	0,232
800°	0,258	900°	0,260
900°	0,292		
1000°	0,333		
1100°	0,401		
1200°	0,502		

3. Vérification de la limite de composition des solutions solides par analyse thermique différentielle

Les résultats des dosages sur les produits trempés, obtenus donc à partir de mesures essentiellement statiques, sont vérifiés en procédant à des mesures dynamiques par la méthode d'analyse thermique différentielle. Cette vérification a été faite à basse température où les risques de retard à la mise en équilibre sont plus grands. La dissolution de $V O_2$ dans le spinelle met en jeu une quantité de chaleur non négligeable correspondant à la chaleur de réaction donc proportionnelle à la masse de $V O_2$, et peut être décelée par analyse thermique différentielle.

La fraction molaire x_0 de $(V O_2)_2$ passant dans le spinelle est donnée par la courbe de solubilité (Fig. 6a). Dans le domaine situé au-dessous de la courbe, une élévation ΔT de température se traduit par la dissolution d'une quantité de $V O_2$ (Δx) dans le spinelle (Fig. 6a). La concentration en $V O_2$ du spinelle passe de x_T à $x_{T+\Delta T}$. Cette dissolution se traduit par l'absorption d'une quantité de chaleur ΔQ_2 (chaleur de dissolution).

Lorsque la température atteint la courbe de solubilité, la concentration du spinelle en $V O_2$ est x_0 (concentration initiale), et un accroissement ultérieur de la température n'entraîne aucune modification. L'enregistrement des courbes de chauffage et de refroidissement permet de mettre en évidence le franchissement du domaine.

a) Principe de la mesure

La température de l'échantillon est constamment comparée à la température d'un produit de référence inerte ($Al_2 O_3$) placé dans les mêmes conditions. Les échantillons étudiés sont de concentration connue, et ont été préalablement recuits. Échantillon et produit de référence reçoivent la même quantité de chaleur par unité de temps.

¶ Dans le cas de $Al_2 O_3$, il y a augmentation linéaire de la température suivant la loi :

$$\frac{d Q}{d t} = c_0 \frac{d T_0}{d t}$$

c_0 est la chaleur spécifique de la référence, exprimée en calories par mole.

¶ Dans le cas de l'échantillon étudié, $\frac{dQ}{dt}$ sert :

† à élever la température du produit : dQ_1 ;

† à fournir la chaleur de dissolution nécessaire : dQ_2 (ceci dans le cas où la température est inférieure à la température limite T_0 ; au-dessus de cette limite, la quantité de chaleur fournie par unité de temps ne sert qu'à augmenter linéairement la température suivant la même loi que pour $Al_2 O_3$).

Donc :

$$\frac{d Q}{d t} = \frac{d Q_1}{d t} + \frac{d Q_2}{d t} = c_1 \frac{d T_1}{d t} + \frac{d Q_2}{d t}$$

c_1 est la chaleur spécifique (en cal./mole) de l'échantillon.

Nous pouvons considérer que les chaleurs spécifiques du produit de référence et de l'échantillon sont très peu différentes :

$$c_1 \approx c_0 \approx c$$

La différence de température entre l'échantillon et la référence est :

$$\Delta T = T_0 - T_1$$

Et en différentielle :

$$\frac{d}{dt} (\Delta T) = \frac{dT_0}{dt} - \frac{dT_1}{dt} = \frac{1}{c} \cdot \frac{dQ_2}{dt}$$

$\frac{dQ_2}{dt}$ peut se mettre sous la forme $\frac{dQ_2}{dx} \cdot \frac{dx}{dT_1} \cdot \frac{dT_1}{dt}$ où :

- ¶ $\frac{dQ_2}{dx}$ correspond à la chaleur de dissolution par mole de VO_2 dans le spinelle ;
- ¶ $\frac{dx}{dT_1}$ correspond à la variation de la composition en fonction de la température (Fig. 6a) ;
- ¶ $\frac{dT_1}{dt}$ correspond à la variation de la température en fonction du temps (Fig. 6b).

Une valeur de $\frac{dT_1}{dt}$ très faible entraînerait certainement un meilleur équilibre dynamique de la réaction, mais entraînerait alors une variation $\frac{d}{dt} \Delta T$ de la différentielle trop petite et non décelable. On a donc choisi une vitesse de chauffe moyenne de 30°C/h.

A la limite, il n'y a plus de dissolution de $V O_2$ dans le spinelle, donc $dQ_2 = 0$ et $dQ_1 = dQ$.

$$c_0 \frac{dT_0}{dt} = c_1 \frac{dT_1}{dt} \quad ; \quad \frac{dT}{dt} \Delta T = 0$$

et : $\Delta T = \text{Cste}$ (Fig. 6b et 6c)

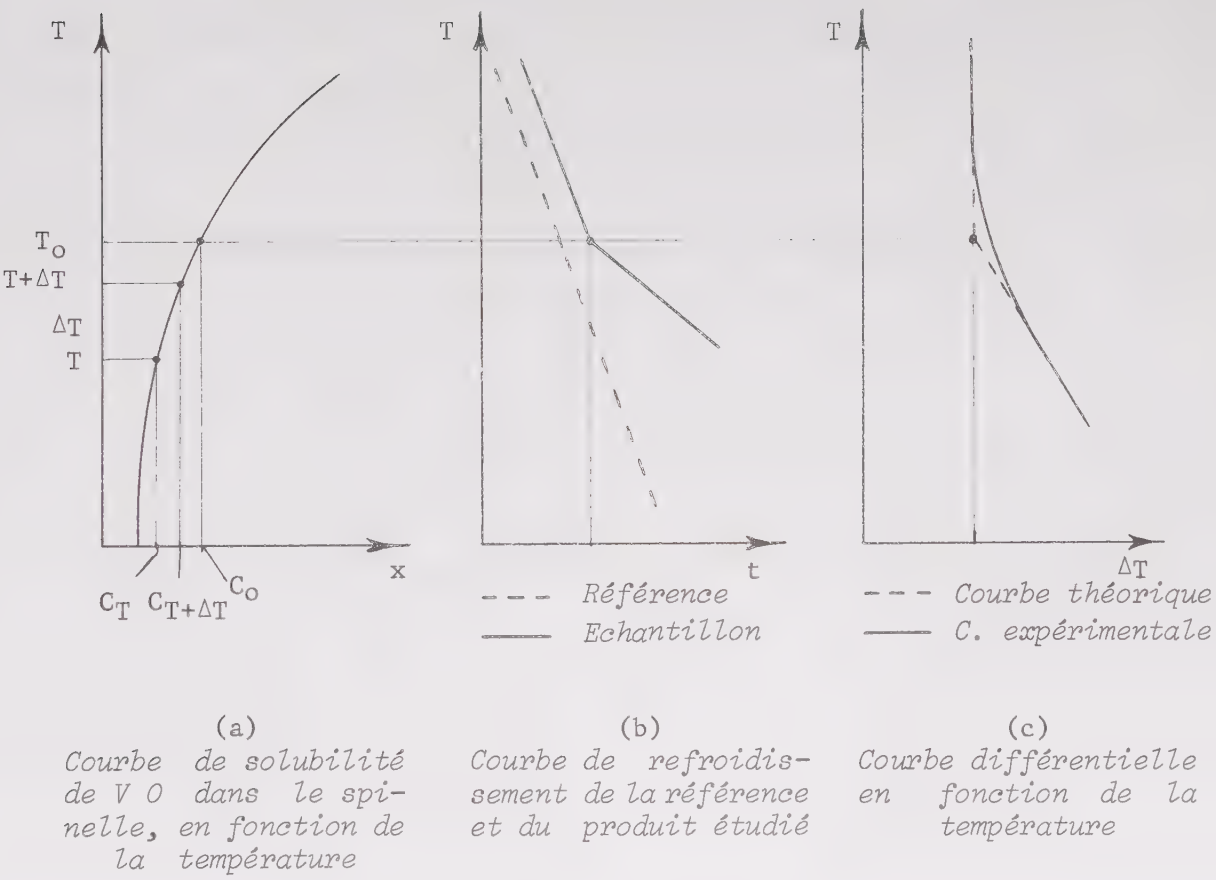


Fig. 6

b) Interprétation des résultats

La cassure de la courbe différentielle traduisant le franchissement de la limite du domaine, n'apparaît pas très nettement à cause

- ¶ de la vitesse de dissolution lente ;

- ¶ de la faible quantité de produit utilisée (environ 1 g) ;

- ¶ de la faible proportion de V_2O_5 dissoute dans le spinelle à ces températures relativement basses.

Elle est cependant décelable et donne des résultats permettant de confirmer ceux obtenus par dosage des produits trempés, comme 1 e montre le tableau suivant :

$M_{1-x} V_2O_4$	x	Température de recuit	Temp. déterminée par A T D	
			Chauffage	Refroidissement
$Mg_{1-x} V_2O_4$	0,230	400° C	406° C	410° C
$Mn_{1-x} V_2O_4$	0,204	475° C	-	462° C
$Zn_{1-x} V_2O_4$ 1re chauffe	0,212	500° C	-	488° C
$Zn_{1-x} V_2O_4$ 2e chauffe	0,212	500° C	490° C	484° C
$Zn_{1-x} V_2O_4$	0,210	440° C	-	454° C
$Co_{1-x} V_2O_4$	0,214	500° C	-	497° C
$Co_{1-x} V_2O_4$	0,240	650° C	637° C	647° C

Les résultats obtenus par analyse différentielle thermique ($A T D$) sont pratiquement identiques au chauffage et au refroidissement. Toutefois, au refroidissement, pour des températures inférieures à $150^{\circ} C$ environ, la différentielle s'annule à nouveau, ce qui signifierait que le dioxyde de Vanadium cesse de sortir du spinelle. La concentration correspondante peut être considérée comme une concentration résiduelle dans les conditions expérimentales utilisées.

4. Comportement des solutions solides à haute température

Les solutions solides de zinc et de magnésium sont stables jusqu'à $1200^{\circ} C$. Par contre, les solutions solides de cobalt, manganèse ou cadmium, riches en $V O_2$, se décomposent dès $920^{\circ} C$. Le diagramme de Rayons X de tels produits chauffés à température supérieure à $900^{\circ} C$, présente, à côté des raies du spinelle, celles des oxydes $V_3 O_5$ ou $V_4 O_7$. Ces oxydes appartiennent à la série d'oxydes intermédiaires $V_n O_{2n-1}$ entre $V_2 O_3$ et $V_2 O_4$, décrite par Anderson (9). Mais, $V_3 O_5$ n'apparaît qu'après un bref chauffage, et se transforme en $V_4 O_7$ lorsque l'équilibre est atteint après un chauffage prolongé.

Dans le cas du pseudo-binaire $Mn V_2 O_4 \text{---} V O_2$ pour des quantités de $V O_2$ allant de $x = 0,20$ à $x = 0,66$ entre $920^{\circ} C$ et $1200^{\circ} C$, les produits obtenus sont fondus à ces températures et le tube de silice est très attaqué. Les diagrammes de Rayons X des mélanges $Mn V_2 O_4 \text{---} V O_2$ présentent après un chauffage prolongé (de 5 à 15 jours en ampoule de silice scellée sous vide) les raies

caractéristiques d'un spinelle de manganèse et celles de l'oxyde $V_4 O_7$. Les intensités relatives de ces deux produits varient en fonction de la composition et de la température. Les résultats sont rassemblés dans le tableau suivant :

Températures	x	Phases observées (Intensités relatives)
920° C	0,200	$V_4 O_7$ (f)
	0,285	et Spinelle (F)
	0,410	
1000° C 2 jours	0,200	$V_3 O_5$ (tf)
	0,259	et Spinelle (F)
1000° C 10 jours	0,200	$V_4 O_7$ (f)
	0,500	et Spinelle (F)
1100° C	0,500	$V_4 O_7$ (F)
	0,660	et Spinelle (f)
1200° C	0,660	$V_4 O_7$ (TF)
		et Spinelle (tf)

Des résultats analogues sont obtenus avec $Co V_2 O_4$ et avec

$Cd V_2 O_4$, alors que les mélanges ($Zn V_2 O_4 \text{---} V O_2$) ($Mg V_2 O_4 \text{---} V O_2$) pour de grandes quantités de $V O_2$ ne présentent pas, après chauffage entre $900^\circ C$ et $1200^\circ C$, de composés étrangers aux phases spinelle et dioxyde de Vanadium.

II. VARIATION DES PARAMÈTRES CRISTALLINS DES SPINELLES EN FONCTION DE LA COMPOSITION DES SOLUTIONS SOLIDES

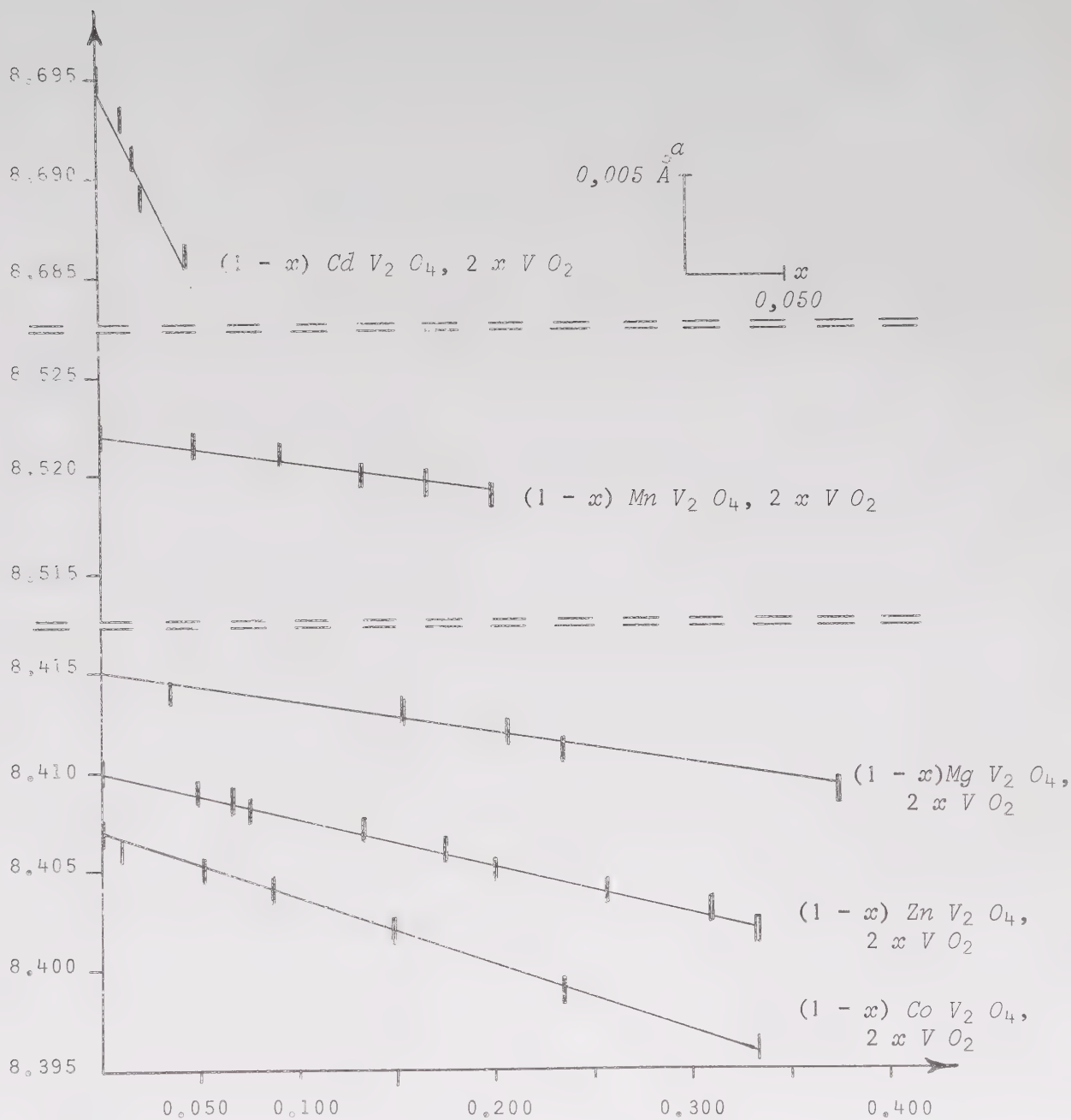
Les paramètres des différentes solutions solides étudiées ont été mesurés sur des produits traités de façon absolument identique :

¶ même température de formation ;

¶ même température de trempe pour une même série.

On a cependant vérifié que, pour une même composition, le paramètre ne varie pas ou varie peu en fonction de la température. En effet, certaines solutions solides $\{(1-x) Zn V_2 O_4, 2 x V O_2\}$ de composition inférieure à la limite aux basses températures, ont été refroidies lentement et aucune différence de paramètre n'a pratiquement été observée entre ces échantillons refroidis lentement ou trempés à partir de $1000^\circ C$.

Les paramètres ont été déterminés à partir de plusieurs raies de diffraction aux grands angles (plans 931, 844, 951) avec anticathode de cuivre. Ces raies sont bien définies et permettent une détermination précise du paramètre. La position des raies est repérée sur le diagramme de Rayons X enregistré, et a été vérifiée par comptage avec enregistrement du spectre pas à pas. Le chlorure de sodium est utilisé comme étalon interne. Le paramètre est connu



Variation des paramètres de $(1 - x) \text{M V}_2 \text{O}_4$,
 $2 x \text{V O}_2$ en fonction de la composition

avec une précision de 0,01 %. Les variations de paramètre en fonction de la composition sont assez faibles. Dans les cinq séries de solutions solides étudiées, le paramètre diminue par augmentation de la quantité de $V O_2$ (Fig. 7).

III. NATURE DES SOLUTIONS SOLIDES

L'étude est faite sur des produits qui ont été traités de façon absolument identique :

- ¶ même durée de chauffe ;
- ¶ même température de formation ;
- ¶ mêmes conditions de trempe.

On mesure les densités de plusieurs composés $(1-x)M V_2O_4 - 2x V O_2$ pour différentes valeurs de x , dans une même série de solutions solides, par la méthode pycnométrique classique. Le pycnomètre utilisé est d'une seule pièce, sans rodage, terminé par un capillaire gradué, et son emploi s'apparente à celui d'un pycnomètre à liquide. La seule difficulté réside dans l'introduction des produits pulvérulents à travers le capillaire dont le diamètre est de 1,5 à 2 mm. Le liquide employé est le xylène dont la densité est égale à 0,856. On l'introduit à l'aide d'une seringue. La température du bain thermostatique est fixée à $25,00 \pm 0,01^\circ C$. Il faut environ 2 g de produit pour obtenir des résultats reproductibles, et la précision des mesures est alors de $\pm 0,1 \%$.

Les densités observées décroissent quand x augmente (Fig. 8), et sont en bon accord avec celles calculées pour des spinelles lacunaires. Les résultats obtenus sont rassemblés dans le Tableau IV.

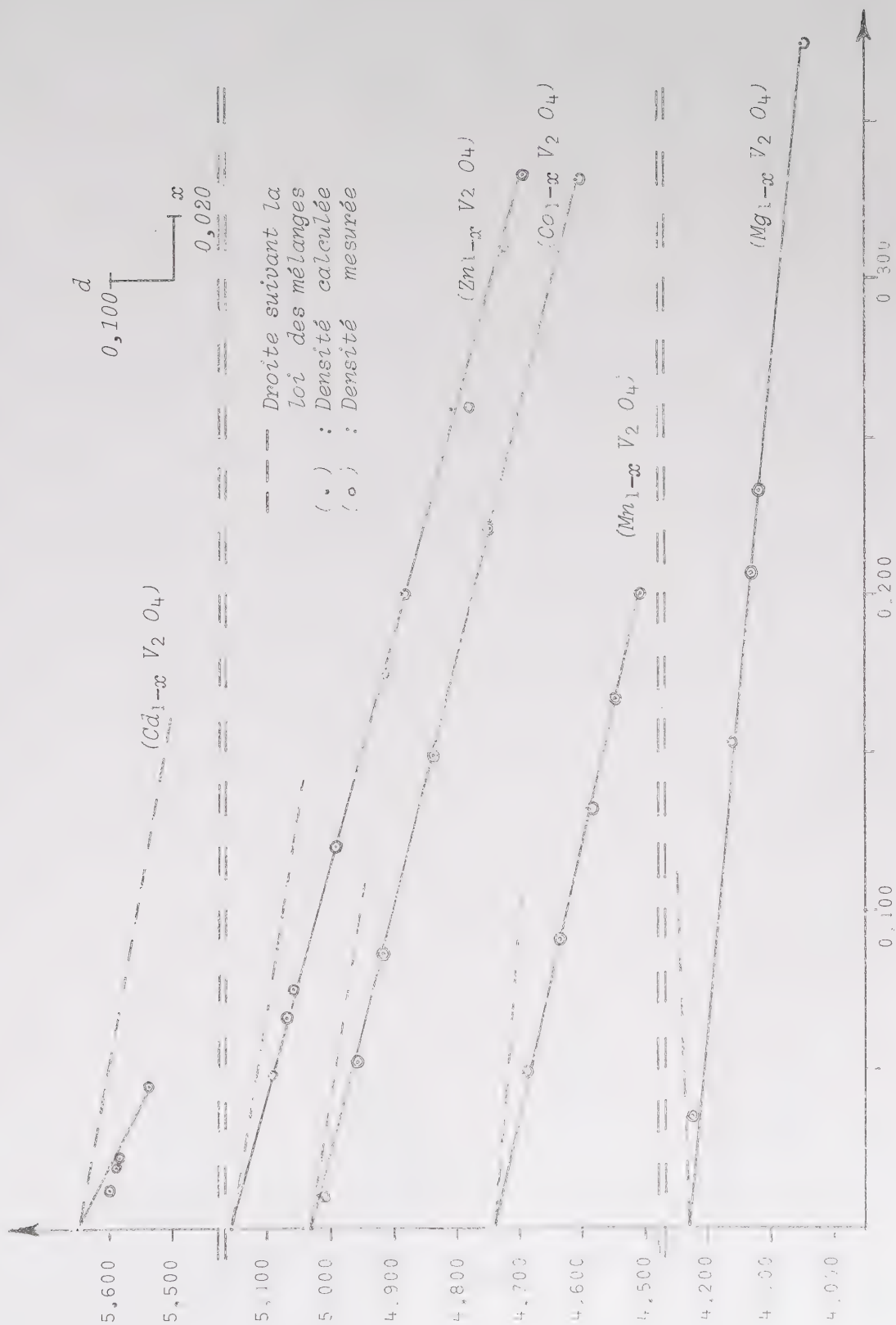
Les solutions solides $M V_2 O_4 \longrightarrow V O_2$ sont donc des spinelles lacunaires de type $M_{1-x} V_{2-2x}^{3+} V_{2x}^{4+} O_4$. On a déterminé pour chaque série de spinelles lacunaires la valeur limite de x en fonction de la température et les variations de paramètres en fonction de la composition.

On peut donner une interprétation théorique de ces variations. En effet, l'introduction d'un ion étranger V^{4+} tend à déstabiliser le réseau spinelle, ce qui se traduit par une diminution de la constante de *Madelung*, celle-ci dépendant uniquement de la géométrie du cristal. La déstabilisation est d'autant plus grande que la différence des rayons ioniques entre les ions du spinelle et l'ion introduit est grande. Ainsi dans la série $M_{1-x} V_2 O_4$, la solution solide de cadmium $Cd_{1-x} V_{2-2x}^{3+} V_{2x}^{4+} O_4$ est la moins stable, puisque la différence des rayons ioniques entre l'ion étranger et M^{2+} est la plus grande ($r_{Cd^{2+}} = 0,97 \text{ \AA}$; $r_{V^{4+}} = 0,64 \text{ \AA}$). La limite de solution solide est donc la plus faible dans ce cas.

Les variations des paramètres des spinelles lacunaires sont, comme la limite, liées aux rayons ioniques. En effet, dans la formation des solutions solides $M_{1-x} V_2 O_4$, l'effet prédominant est la diminution du nombre de cations M^{2+} . La pente de variation du paramètre (Fig. 7) est donc d'autant plus forte que le rayon ionique de M^{2+} est plus important.

Une explication plus précise de ces phénomènes sera donnée ultérieurement lorsque l'étude cristallographique de ces solutions

solides aura permis de connaître les positions respectives des différents ions dans le réseau spinelle.



Variation de la densité de $\text{M}_{1-x} \text{V}_2 \text{O}_4$ en fonction de la composition

Fig. 8

TABLEAU IV

$Zn_{1-x} V_2 O_4$ à $900^{\circ} C$			
x	a (Å)	$\bar{d}$ mesurée	$\bar{d}$ calculée
0,0486	8,409	5,096	5,102
0,0657	8,4085	5,072	5,072
0,0752	8,408	5,059	5,059
0,120	8,407	4,994	4,997
0,175	8,406	4,916	4,920
0,200	8,405	4,881	4,890
0,258	8,404	4,779	4,810
$Zn_{1-x} V_2 O_4$ à $1000^{\circ} C$			
0,310	8,403	4,724	4,730
0,333	8,402	4,691	4,695

$Co_{1-x} V_2 O_4$ à $900^{\circ} C$			
x	a (Å)	$\bar{d}$ mesurée	$\bar{d}$ calculée
0,0104	8,406	5,014	5,022
0,0519	8,405	4,961	4,960
0,0859	8,404	4,918	4,920
0,149	8,402	4,839	4,840
0,221	8,399	4,749	4,748
0,332	8,396	4,607	4,610

TABLEAU IV (suite)

$Mn_{1-x} V_2 O_4$ à 900° C			
x	α (Å)	d mesurée	d calculée
0,0482	8,521	4,680	4,685
0,0911	8,5215	4,635	4,636
0,132	8,520	4,587	4,590
0,166	8,5195	4,548	4,550
0,200	8,519	4,509	4,511

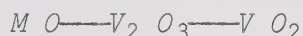
$Mg_{1-x} V_2 O_4$ à 900° C			
x	α (Å)	d mesurée	d calculée
0,0355	8,414	4,223	4,224
0,153	8,413	4,161	4,165
0,207	8,412	4,133	4,133
0,234	8,411	4,120	4,119
0,375	8,409	4,046	4,051

$Cd_{1-x} V_2 O_4$ à 900° C			
x	α (Å)	d mesurée	d calculée
0,0118	8,693	5,601	5,602
0,0188	8,691	5,591	5,590
0,0218	8,689	5,586	5,586
0,0437	8,686	5,542	5,542

ETUDE DES SOLUTIONS SOLIDES



L'étude des solutions solides $M \text{V}_2 \text{O}_4 \text{ — } M_2 \text{VO}_4$, comme celle des systèmes $M \text{V}_2 \text{O}_4 \text{ — } \text{VO}_2$, entre dans l'étude du ternaire :



Des solutions solides $M \text{V}_2 \text{O}_4 \text{ — } M_2 \text{VO}_4$ existent pour tous les systèmes de spinelles de Vanadium ⁽¹⁰⁾, ⁽¹¹⁾, ⁽¹²⁾. Elles sont obtenues à partir des mélanges d'oxydes $M \text{O}$, $\text{V}_2 \text{O}_3$ et VO_2 , convenablement pesés. Nous avons plus particulièrement étudié les solutions solides formées à partir des mélanges $\text{Zn} \text{V}_2 \text{O}_4, \text{VO}_2$. Il y a contradiction entre les travaux de *Reuter* ⁽¹⁰⁾, ⁽¹¹⁾, ⁽¹³⁾ et ceux de *Poix* ⁽¹⁴⁾. En effet, *Reuter* a obtenu des solutions solides $\text{Zn}_{1+x} \text{V}_{2-x} \text{O}_4$ à 855° C mais seulement jusqu'à $x = 0,5$. Au-delà de cette limite, il note une décomposition des solutions solides. Par contre, *Poix* a pu préparer le spinelle $\text{Zn}_2 \text{VO}_4$ pur à 900° C. Ces résultats différents ne pouvant s'expliquer que si les conditions expérimentales sont différentes, nous avons en conséquence cherché à préciser les conditions d'existence de ces solutions solides. Nous avons déterminé leur limite et leur va-

riation de paramètre.

I. CONDITIONS D'EXISTENCE ET LIMITE DES SOLUTIONS SOLIDES

Reuter, en 1962, ⁽¹¹⁾, donnait comme limite de solutions solides $Zn_{1+x} V_x^{4+} V_{2-2x}^{3+} O_4$: $x = 0,35$. Pour ce même auteur, le paramètre restait le même que celui du spinelle de Vanadium ⁽¹¹¹⁾, pour toutes les valeurs de x jusqu'à cette limite. Plus récemment ⁽¹³⁾, il donne une nouvelle valeur limite de la solution solide $x = 0,50$. Il y aurait une variation de paramètre entre $x = 0$ et $x = 0,50$. Au-delà de $x = 0,50$, la solution solide se décomposerait en donnant :

¶ la solution solide limite $Zn_{1.5} V_{1.5} O_4$;

¶ l'orthovanadate $Zn_3 (V O_4)_2$;

¶ l'oxyde de zinc $Zn O$.



Reuter a fait cette étude à température inférieure à 872° C sous haut vide. Par augmentation de la température, il note une diminution de la quantité d'orthovanadate, et, à 1000° C, le diagramme de Rayons X ne présente que les raies de la solution solide limite et de $Zn O$. Ceci correspond donc à une perte d'oxygène du produit. Ces résultats ont été vérifiés et on a obtenu les mêmes décompositions des solutions solides en opérant en tube scellé dont le vide était meilleur que 10^{-4} mm de Hg.

En s'inspirant des résultats de T. Katsura et M. Hasegawa ⁽¹⁵⁾, le

système ternaire a été alors étudié pour une pression où $V O_2$ est stable : $pO_2 \approx 0,1$ mm de Hg. Ce vide primaire effectué préalablement à froid dans les tubes de silice, est nécessaire pour empêcher une oxydation éventuelle, mais la pression résiduelle à l'intérieur du tube est cependant suffisante pour éviter une perte en oxygène de la solution solide. Après un chauffage de 5 jours à 1000° C, on refroidit brutalement jusqu'à la température ordinaire, par une trempé rapide dans l'eau. C'est uniquement dans ces conditions de température et de pression que l'on obtient une solution solide continue entre $x = 0$ et $x = 1$.

Le spinelle de Vanadium (iv) pur $Zn_2 V O_4$ déjà préparé et étudié par Poix (14), est ainsi obtenu. Il faut noter cependant que des essais d'obtention de ce spinelle à 1000° C sous un vide plus poussé (environ $5 \cdot 10^{-5}$ mm de Hg) n'ont abouti qu'à la solution solide $Zn_{1,5} V_{0,5}^{4+} V^{3+} O_4$ et à $Zn O$. Le paramètre trouvé du spinelle de Vanadium (iv), $Zn_2 V O_4$ est $a = 8,398 \text{ \AA} \pm 0,001$. Ceci correspond bien au paramètre donné par Poix ($a = 8,397 \text{ \AA}$). Aucune trace de $Zn O$ traduisant une décomposition du spinelle n'est décelée.

Les conditions expérimentales et, notamment, la pression, sont donc très importantes dans l'étude de ce système.

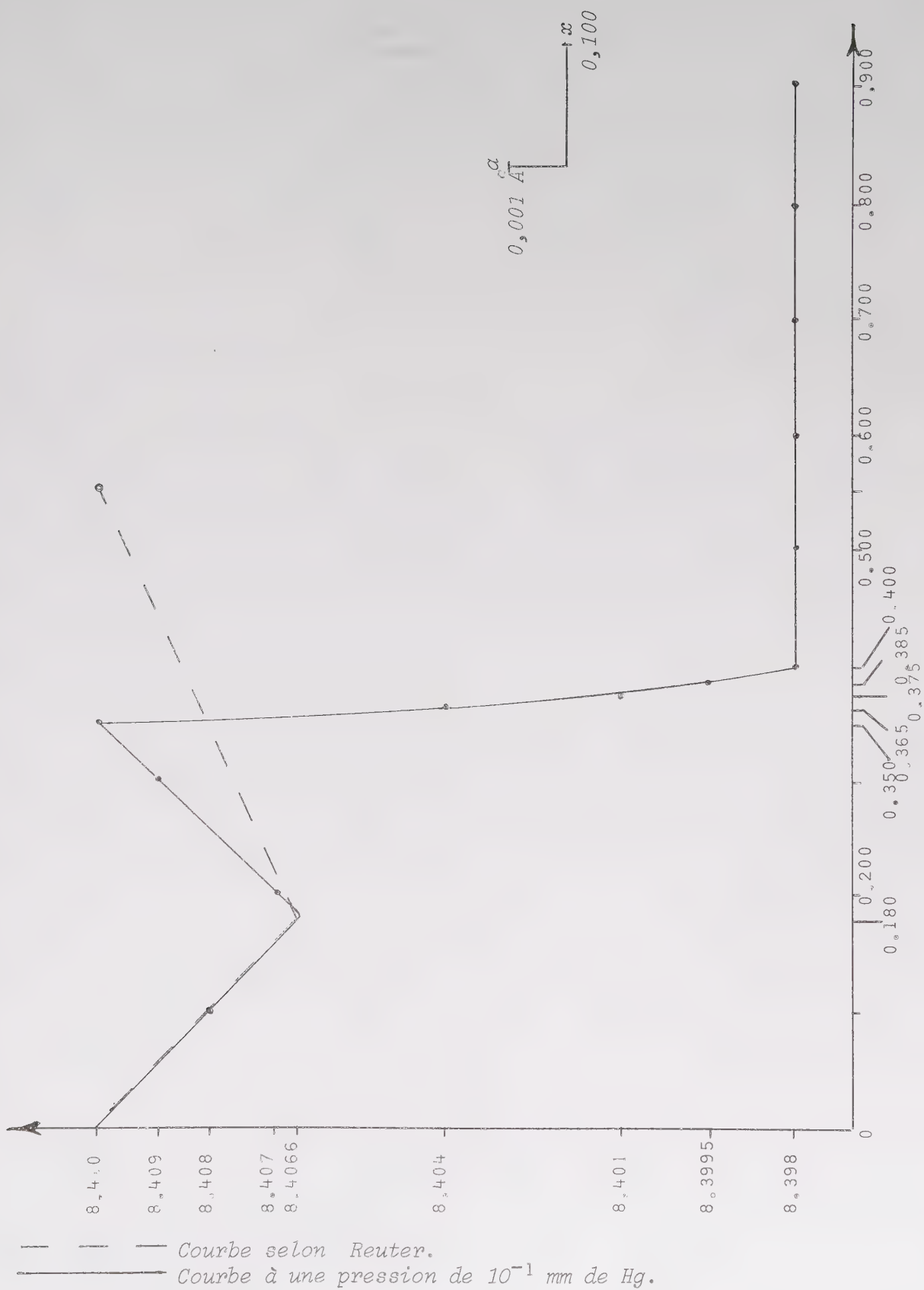
II. VARIATIONS DES PARAMÈTRES CRISTALLINS DES SPINELLES EN FONCTION DE LA COMPOSITION DE LA SOLUTION SOLIDE

Les variations des paramètres de ces solutions solides en fonction

de la composition ont été étudiées. Les résultats obtenus diffèrent de ceux donnés par *Reuter* en 1962 ⁽¹¹⁾. Il ne trouvait en effet aucune variation de paramètre jusqu'à $x = 0,35$. Dans cette étude, on note une diminution du paramètre de la solution solide de $0,0034 \text{ \AA}$ lorsque x varie de 0 à 0,18. Cette diminution est en accord avec les résultats obtenus par *Reuter* en 1969 ⁽¹³⁾. Par contre celui-ci note ensuite une augmentation progressive du paramètre qui atteint, pour $x = 0,50$, la valeur initiale $8,410 \text{ \AA}$ (Fig. 9).

Dans nos conditions expérimentales de température et de pression, l'augmentation de paramètre est plus rapide et c'est pour $x = 0,35$ que le paramètre de la solution solide atteint la valeur initiale : $a = 8,410 \text{ \AA}$ correspondant à celle du spinelle de Vanadium (iii) pur (Fig. 9). Il y a ensuite une brutale diminution du paramètre entre $x = 0,35$ et $x = 0,40$. Pour cette dernière valeur, la solution solide a un paramètre $a = 8,398 \text{ \AA}$; il est donc égal au paramètre du spinelle de Vanadium (iv) pur. Ce paramètre garde alors une valeur constante jusqu'à $x = 1$.

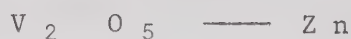
Tous les produits obtenus ont été trempés de 1000°C à la température ambiante, mais ils sont stables et ne se décomposent pas par refroidissement lent jusqu'à la température ambiante.



Courbe de variation de paramètre de $\text{Zn}_{1+x}\text{V}_{2-x}\text{O}_4$

Fig. 9

E T U D E D U S Y S T È M E

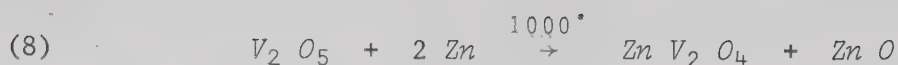


La réduction de $\text{V}_2 \text{O}_5$ par Zn s'inscrit dans le cadre de l'étude du ternaire $\text{Zn} \text{O} \text{ — } \text{V}_2 \text{O}_3 \text{ — } \text{V} \text{O}_2$. La réaction est effectuée à 1000°C en tube de silice scellé préalablement vidé à froid. Le refroidissement en fin de réaction est rapide par trempe dans l'eau à la température ordinaire.

1. Pour des rapports molaires $\frac{\text{Zn}}{\text{V}_2\text{O}_5}$ inférieurs à 1, on n'obtient pas de spinelle, mais des composés où le Vanadium a un degré d'oxydation voisin de (v) (7).

L'étude a donc été faite ici avec des valeurs de ces rapports au moins égales à 1, de façon à réduire le Vanadium à un degré compris entre (iii) et (iv) .

2. Pour des rapports molaires $\frac{\text{Zn}}{\text{V}_2\text{O}_5}$ égaux ou supérieurs à 2, $\text{V}(\text{v})$ est entièrement réduit en $\text{V}(\text{iii})$, et l'on observe la formation de spinelle de $\text{V}(\text{iii})$:



Le zinc en excès (pour un rapport $\frac{Zn}{V_2 O_5} > 2$) et l'oxyde $Zn O$ formé, se condensent à l'extrémité la plus froide du tube de silice au cours du refroidissement. Les traces de ces composés, présents à côté du spinelle, sont éliminées facilement par lavage à l'acide chlorhydrique $\frac{N}{2}$. On obtient ainsi un spinelle stoechiométrique et très bien cristallisé. Ceci pourrait être une méthode de préparation des spinelles de $V(III)$, bien que la réaction soit lente. En effet, pour que la réduction de $V(V)$ en $V(III)$ soit totale, on doit chauffer les mélanges $(V_2 O_5 - Zn)$ pendant cinq jours à $1000^\circ C$, alors que quelques heures sous azote (24 heures à $900^\circ C$) suffisent pour réduire $V_2 O_5$ par le sulfure. Le zinc employé ici est compact bien que réduit en minces feuilles, et c'est surtout sa vapeur qui est l'agent réducteur.

3. Pour des rapports molaires $\frac{Zn}{V_2 O_5}$ compris entre 1 et 2, les résultats obtenus sont très intéressants dans le cadre de notre étude (Fig. 10). En effet, en chauffant à $1000^\circ C$ en tube de silice scellé sous vide des mélanges $Zn - V_2 O_5$ (avec $1 \leq \frac{Zn}{V_2 O_5} < 2$), les différentes phases obtenues s'inscrivent dans le ternaire $Zn O - V_2 O_3 - (V O_2)_2$. La réduction de $V_2 O_5$ par Zn a été faite dans les conditions expérimentales de température et de pression déjà précisées.

Les résultats obtenus avec diverses proportions sont résumés dans le tableau suivant :

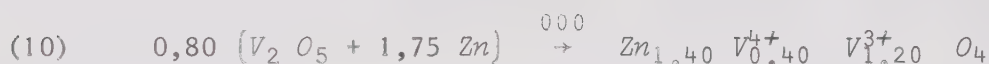
$\frac{Zn}{V_2O_5}$	Phases obtenues	Paramètre de la phase spinelle
1,80	Spinelle + ZnO	$\alpha = 8,409 \text{ \AA}$
1,75	Spinelle	$\alpha = 8,398 \text{ \AA}$
1,50	Spinelle	$\alpha = 8,392 \text{ \AA}$
1,45	Spinelle	$\alpha = 8,392 \text{ \AA}$
1,40	Spinelle + V O ₂	$\alpha = 8,397 \text{ \AA}$
1,35		$\alpha = 8,395 \text{ \AA}$
1,30		$\alpha = 8,390 \text{ \AA}$
1,25		$\alpha = 8,380 \text{ \AA}$
1,00		$\alpha = 8,380 \text{ \AA}$

Les différentes réactions étudiées se répartissent en 4 groupes :

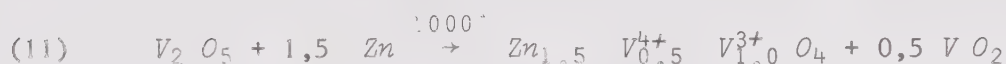
a) le premier mélange est $V_2 O_5 + 1,8 Zn$. L'interprétation du diagramme de diffraction des produits de réaction montre l'existence de deux phases : $Zn O$ et une phase spinelle de paramètre $\alpha = 8,409 \text{ \AA}$. Cette phase spinelle correspond à la solution solide $Zn_{1+x} V_x^{4+} V_{2-2x}^{3+} O_4$ pour $x = 0,30$ (Fig. 10). Pour une telle valeur de x le paramètre est bien égal à $8,409 \text{ \AA}$, (Fig. 9). L'équation de la réaction s'écrit :



b) la deuxième réduction étudiée a été $V_2 O_5 + 1,75 Zn$. On obtient après chauffage à $1000^\circ C$ et trempe une phase spinelle unique de paramètre égal à celui du spinelle de Vanadium (IV) pur $a = 8,398 \text{ \AA}$. La composition de la solution solide formée est $x = 0,40$ (Fig. 10). Nous avons vu que pour cette valeur de x la solution solide a un paramètre égal à celui du spinelle de Vanadium (IV) pur. La réduction étudiée s'écrit dans ce cas :



c) la réaction théorique du troisième cas étudié s'écrit :



Solution solide

Le produit de la réaction est une phase unique de type spinelle et de paramètre $a = 8,392 \text{ \AA}$ (Fig. 10).

d) dans toutes les réductions suivantes, pour des rapports molaires $1,40 \geq \frac{Zn}{V_2 O_5} \geq 1$, les produits de réaction caractérisés par leur diagramme de diffraction sont :

¶ le dioxyde de Vanadium ;

¶ une phase spinelle dont la valeur du paramètre varie selon la composition.

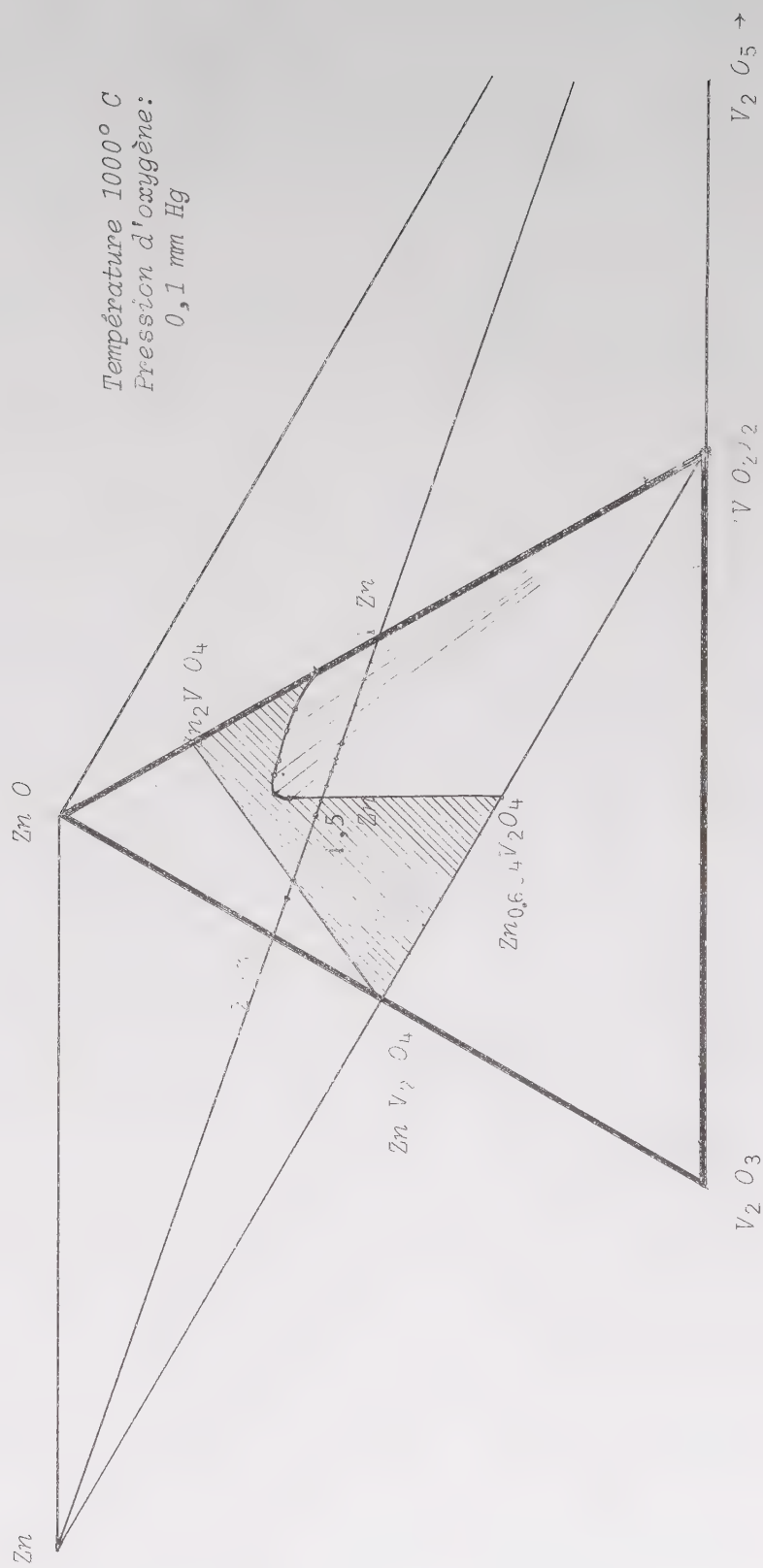


Fig. 10

La limite de solution solide est obtenue pour un rapport $\frac{Zn}{V_2O_5} = 1,43$ (Fig. 10). A partir de $\frac{Zn}{V_2O_5} = 1,43$, la proportion de $V O_2$ par rapport à la quantité de phase spinelle augmente beaucoup quand le rapport $\frac{Zn}{V_2O_5}$ diminue.

Tous ces résultats sont reproduits dans la représentation graphique du diagramme ternaire (Fig. 10.).

Dans le ternaire $Zn O - V_2 O_3 - (V O_2)_2$, on a ainsi pu mettre en évidence et délimiter dans des conditions particulières de température ($1000^\circ C$) et de pression ($5 \cdot 10^{-1}$ mm de Hg) un domaine monophasé correspondant à une solution solide ternaire de type spinelle.

ETUDE DES SOLUTIONS SOLIDES



Des spinelles lacunaires sont déjà connus pour des composés oxygénés (ii)——(iii) ($\text{Al}_2 \text{ O}_3 \gamma$, systèmes $\text{Zn Al}_2 \text{ O}_4 \text{ ——— } \text{Al}_2 \text{ O}_3$, $\text{Mg Al}_2 \text{ O}_4 \text{ ——— } \text{Al}_2 \text{ O}_3$) et (ii)——(iv) ($\text{Zn}_2 \text{ Ti}_3 \text{ O}_8$). Seuls les composés $\text{Zn}_2 \text{ Ti}_3 \text{ O}_8$, $\text{Al}_2 \text{ O}_3 \gamma$ et $\text{Fe}_2 \text{ O}_3 \gamma$ existent à basse température.

L'étude du système $\text{M V}_2 \text{ O}_4 \text{ ——— } \text{V O}_2$ a montré l'existence de spinelles lacunaires $\text{M}_{1-x} \text{ V}_2 \text{ O}_4$. Avant d'étudier le mécanisme de formation de ces solutions solides, il est nécessaire de savoir si de tels spinelles lacunaires peuvent se former dans tous les systèmes $\text{M O ——— M}'_2 \text{ O}_3 \text{ ——— M}'' \text{ O}_2$. Le cas du système $\text{M V}_2 \text{ O}_4 \text{ ——— Ti O}_2$ a pour cela été abordé.

I. LIMITE DE COMPOSITION DES SOLUTIONS SOLIDES EN FONCTION DE LA TEMPÉRATURE

Nous avons fait une étude parallèle à celle des solutions solides $\text{M V}_2 \text{ O}_4 \text{ ——— V O}_2$. Le traitement des produits est analogue ,

mais pour certaines compositions aboutissant à deux phases, l'oxyde de titane TiO_2 en excès n'a pu être éliminé par dissolution comme dans le cas de VO_2 , et la séparation de la phase spinelle pure ne peut être effectuée. En vue des dosages, on traite le mélange à l'acide nitrique concentré bouillant qui dissout entièrement la phase spinelle contenant du titane mais laisse TiO_2 inattaqué. La solution est alors dosée.

Les méthodes de dosage utilisées ici sont les mêmes que dans l'étude précédente pour les cations bivalents M^{2+} . Mais les dosages de $Ti(IV)$ et $V(V)$ présentaient quelque difficulté par suite de l'interférence d'un cation sur l'autre dans la plupart des méthodes classiques. On a dosé les deux ions simultanément, par mesures colorimétriques à deux longueurs d'onde différentes des complexes formés en milieu sulfurique avec l'eau oxygénée, selon une méthode décrite par *Weissler* ⁽¹⁶⁾ : on a d'abord mesuré à 410 mμ et à 460 mμ les densités optiques du complexe oxygéné obtenu à partir de 1 mg de titane (IV) dans 50 cm³ de solution.

$$D_{Ti} \quad (410) = 0,270$$

$$D_{Ti} \quad (460) = 0,135$$

Les mêmes mesures effectuées avec une solution contenant exactement 1 mg de $V(V)$ dans 50 cm³ donnent les valeurs :

$$D_V \quad (410) = 0,058$$

$$D_V \quad (460) = 0,092$$

Lorsque les ions Ti^{4+} et V^{5+} sont en présence, nous pouvons écrire les équations :

$$0,270 x + 0,058 y = D_{410}$$

$$0,135 x + 0,092 y = D_{460}$$

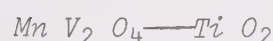
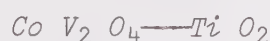
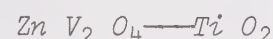
¶ x est le nombre de milligrammes de titane contenu dans 50 cm^3 de solution à doser ;

¶ y est le nombre de milligrammes de Vanadium contenu dans 50 cm^3 de la même solution ;

¶ D est la densité optique totale lue.

La précision des mesures faites sur le dosage du titane et du Vanadium par cette méthode est alors de $\pm 0,6 \%$ pour le titane, et $\pm 0,7 \%$ pour le Vanadium.

La limite de composition des solutions solides en fonction de la température a été étudiée pour trois séries de composés :



La teneur en titane augmente en fonction de la température. Pour les trois spinelles, la valeur de x obtenue après un long recuit des produits jusqu'à la température ordinaire est $x \approx 0,15$. Cette valeur est plus faible que dans le cas des systèmes $M V_2 O_4 \text{---} V O_2$. Mais l'augmentation de x en fonction de la température est plus

TABLEAU V

: (1-x) Zn V ₂ O ₄ - 2x Ti O ₂ :		: (1-x) Co V ₂ O ₄ - 2x Ti O ₂ :	
Températures :		Températures :	
x :		x :	
t° ambiante :	0,151 :	t° ambiante :	0,146 :
300° :	0,155 :	300° :	0,147 :
600° :	0,200 :	600° :	0,163 :
700° :	0,220 :	700° :	0,180 :
800° :	0,247 :	800° :	0,199 :
900° :	0,285 :	900° :	0,295 :
1000° :	0,343 :		

: (1-x) Mn V ₂ O ₄ - 2x Ti O ₂ :	
Températures :	
x :	
t° ambiante :	0,130 :
400° :	0,137 :
500° :	0,145 :
650° :	0,167 :
800° :	0,210 :
900° :	0,285 :

rapide, et à haute température la limite de composition de la solution solide est peu différente de celle des solutions solides $(1 - x) \text{M V}_2 \text{O}_4 \text{---} 2x(\text{V O}_2)$ (Tableau V). La composition limite maximale de solution solide est obtenue jusqu'à 900° C pour les systèmes $\text{Mn V}_2 \text{O}_4 \text{---} \text{Ti O}_2$ et $\text{Co V}_2 \text{O}_4 \text{---} \text{Ti O}_2$, et jusqu'à 1000° C pour $\text{Zn V}_2 \text{O}_4 \text{---} \text{Ti O}_2$ (Fig. 11, 12, 13). Pour des températures supérieures, il y a décomposition de la solution solide.

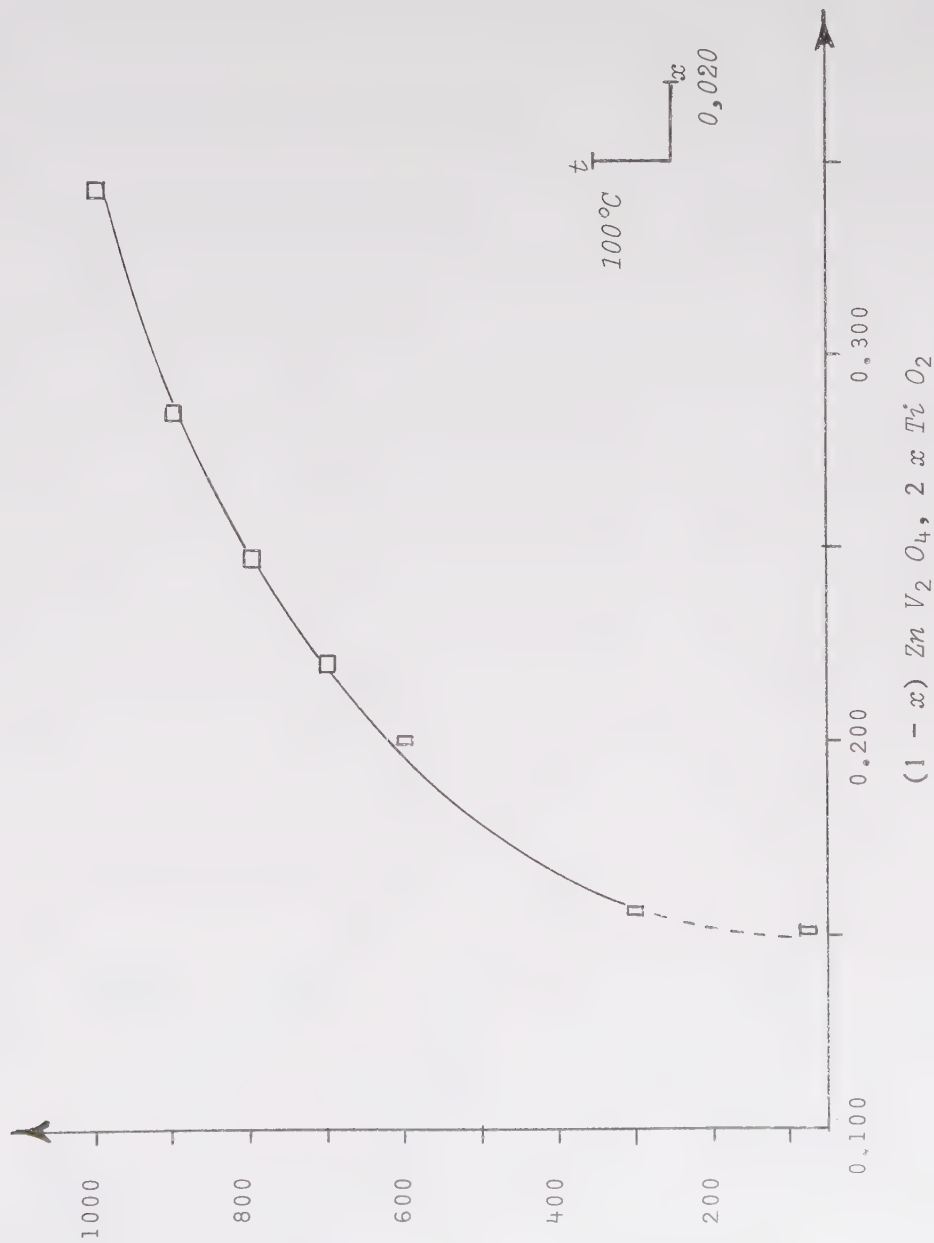


Fig. 11

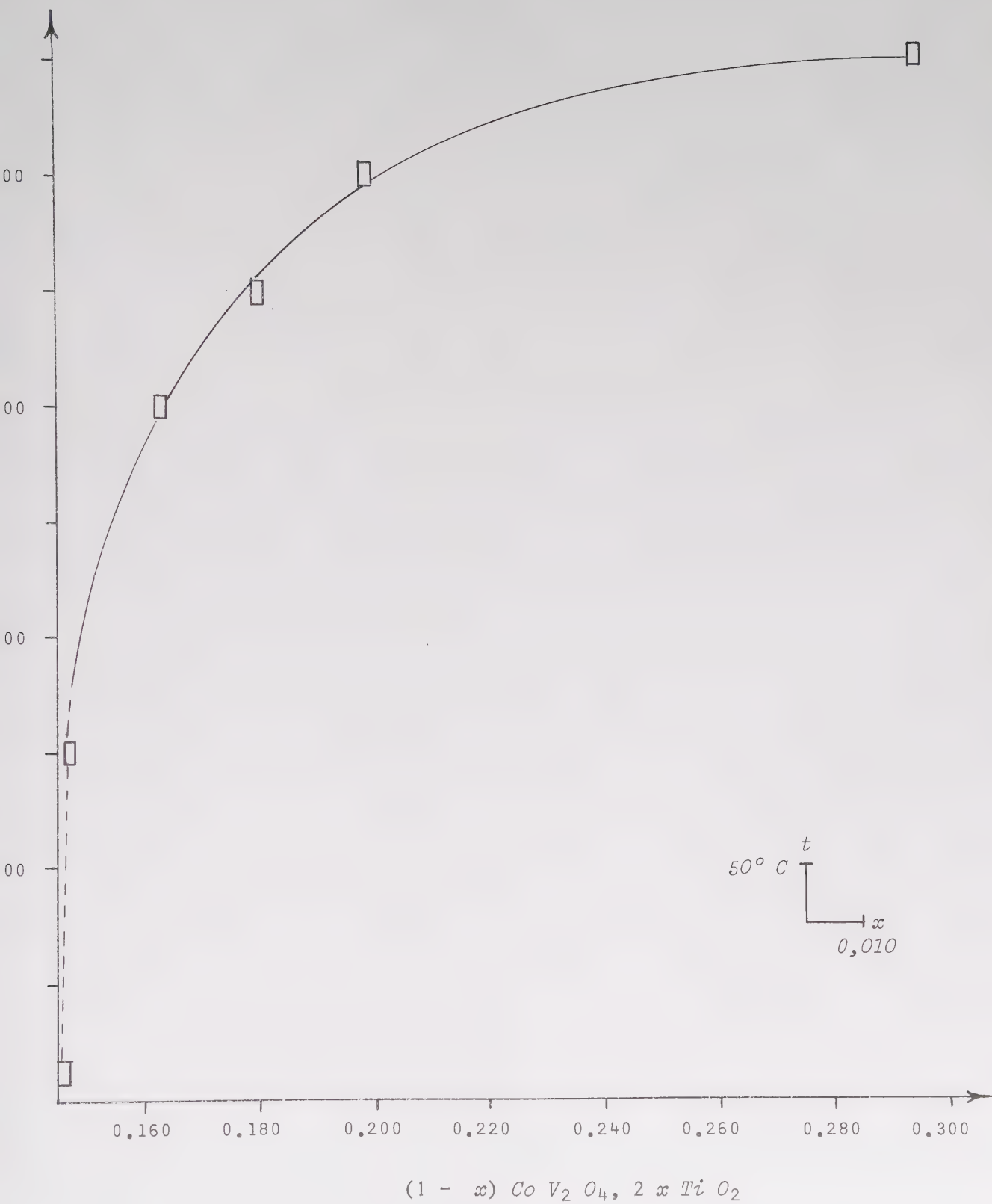


Fig. 12

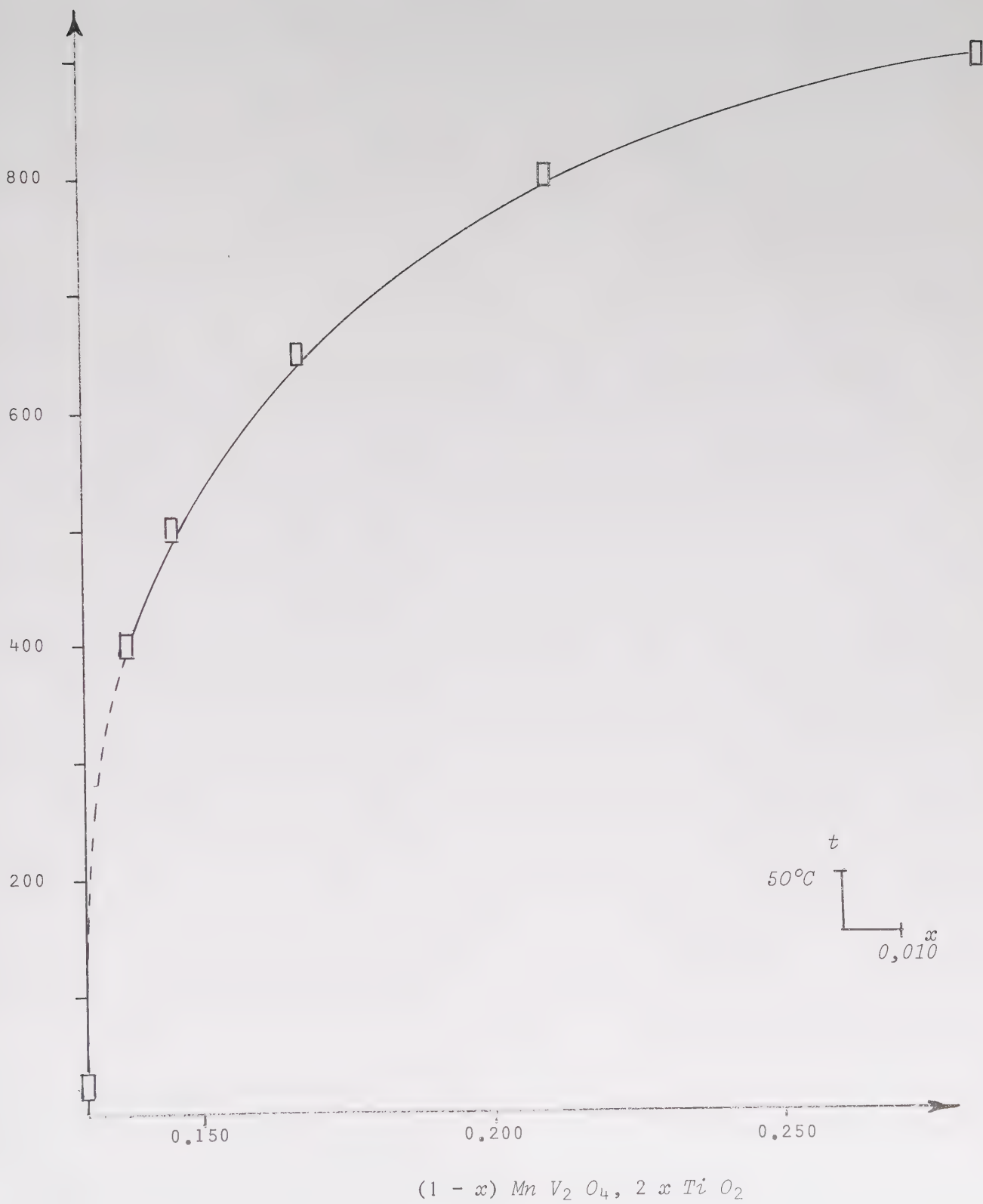


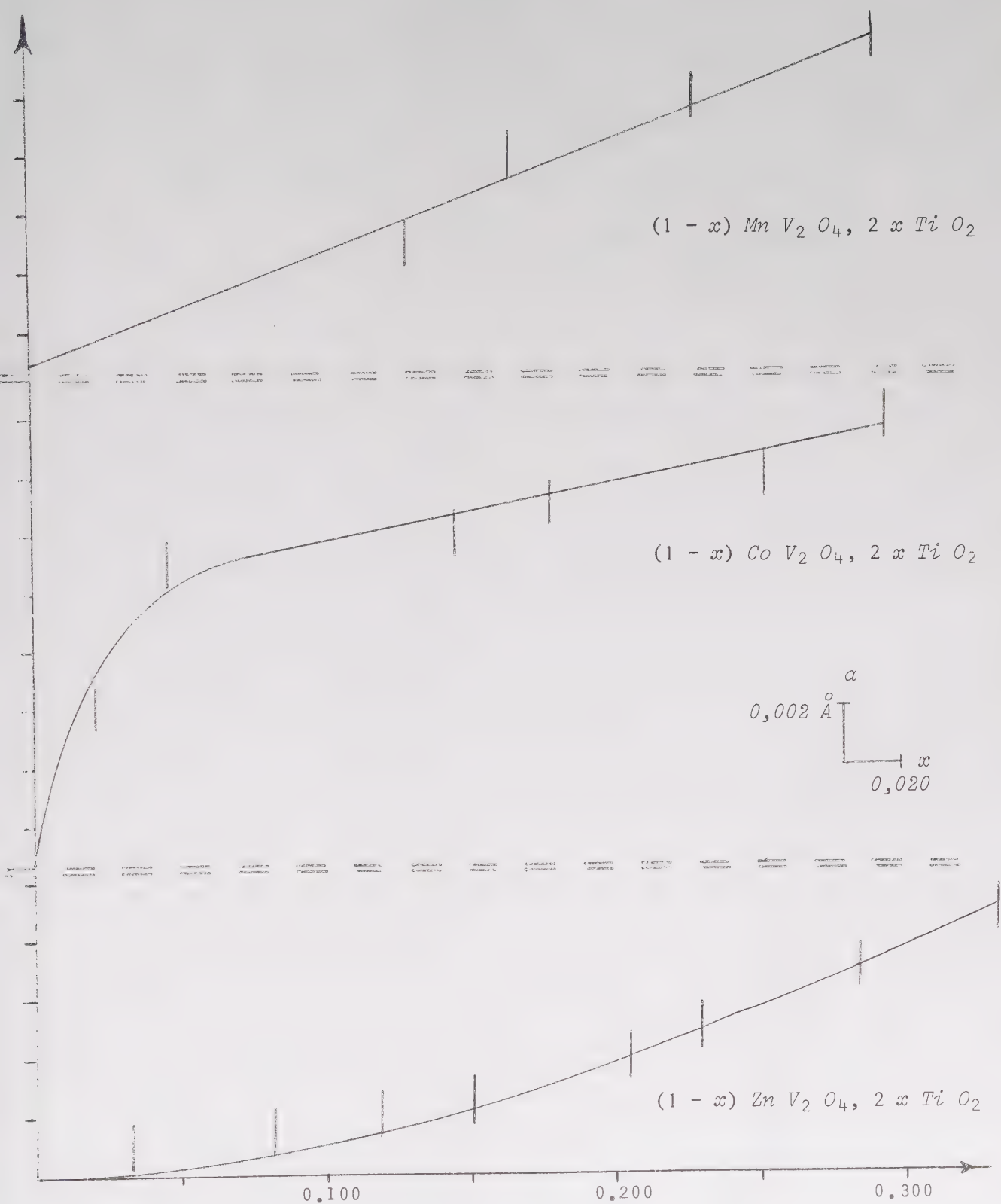
Fig. 13

II. NATURE DES SOLUTIONS SOLIDES

Alors que l'augmentation de la proportion de VO_2 dans les solutions solides $M_{1-x} V_2 O_4$ fait diminuer faiblement le paramètre, on constate dans les solutions solides $(1-x) M V_2 O_4 \longrightarrow 2x Ti O_2$ une augmentation du paramètre de la maille (Fig. 14). Cette augmentation est due au fait que l'ion Ti^{4+} , étant plus gros que V^{4+} , son introduction dans le réseau compense le départ d'ions M^{2+} .

La mesure des densités des différents échantillons étudiés donne des valeurs concordant bien avec celles calculées à partir d'un spinelle lacunaire de caractéristiques semblables : même paramètre cristallin, même composition (Tableau VI).

Les solutions solides $(1-x) M V_2 O_4 \longrightarrow 2x Ti O_2$ présentent un écart assez important avec la loi des mélanges (Fig. 15). Ce sont des spinelles lacunaires $(M_{1-x}^{2+} V_{2-2x}^{3+} Ti_{2x}^{4+} O_4)$, ce qui explique que la densité diminue en fonction de la teneur en oxyde $Ti O_2$ bien que le paramètre de la maille cristalline augmente.



variation des paramètres de $(1 - x) M \text{ V}_2 \text{ O}_4, 2x \text{ Ti O}_2$ en fonction de la composition

Fig. 14

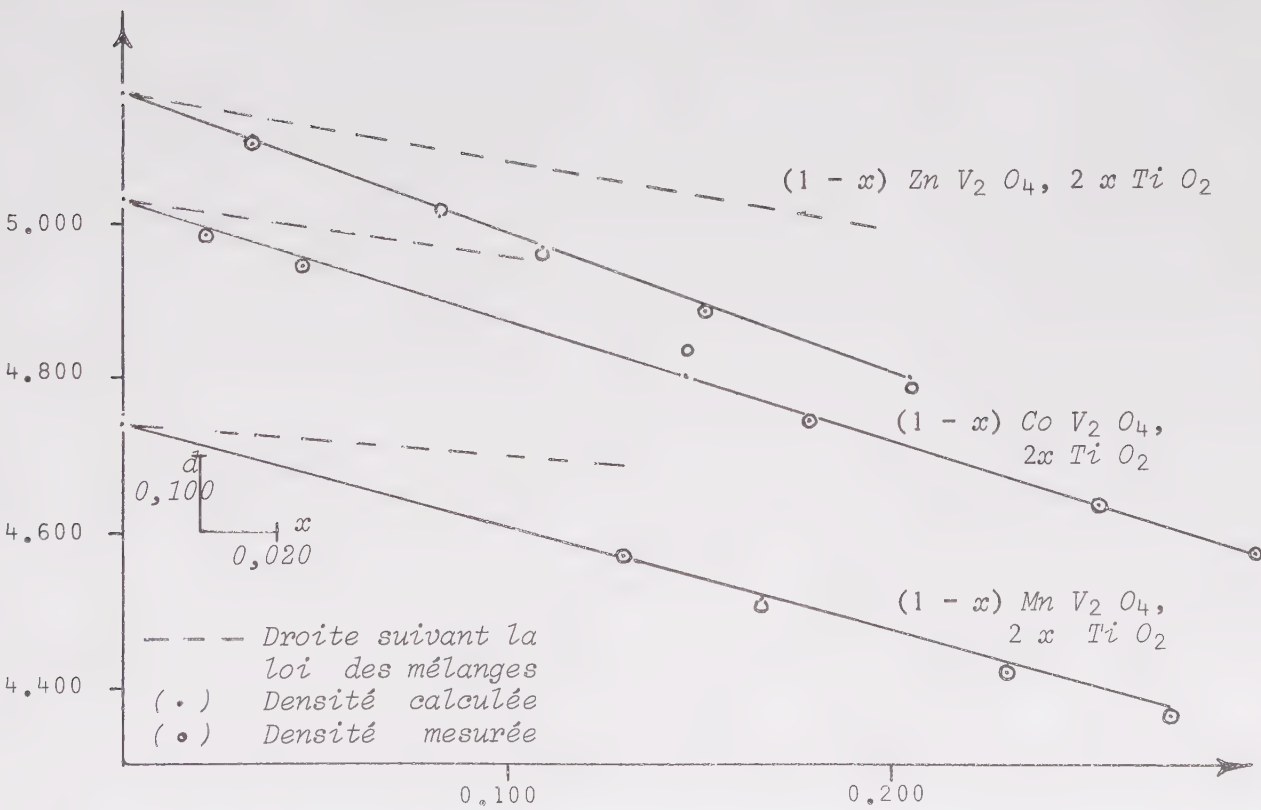
TABLEAU VI

(1 - x) Zn V ₂ O ₄ , 2 x Ti O ₂				
x	α (Å)	d mesurée	d calculée	
0,0332	8,411	5,101	5,105	
0,0821	8,4115	5,013	5,010	
0,109	8,412	4,962	4,966	
0,151	8,4125	4,885	4,888	
0,205	8,414	4,786	4,801	

(1 - x) Co V ₂ O ₄ , 2 x Ti O ₂				
x	α (Å)	d mesurée	d calculée	
0,0215	8,412	4,987	4,985	
0,0463	8,417	4,942	4,946	
0,146	8,418	4,835	4,802	
0,179	8,419	4,746	4,745	
0,254	8,420	4,635	4,635	
0,295	8,422	4,572	4,572	

TABLEAU VI (suite)

(1 - x) Mn V ₂ O ₄ , 2 x Ti O ₂			
x	a (Å)	d mesurée	d calculée
0,130	8,525	4,570	4,563
0,166	8,528	4,506	4,511
0,230	8,530	4,422	4,425
0,273	8,532	4,363	4,365



Variation de la densité de (1 - x) M V₂ O₄, 2 x Ti O₂ en fonction de x

Fig. 15

En résumé :

Les spinelles $M V_2 O_4$ forment donc avec $Ti O_2$ des solutions solides de même type qu'avec $V O_2$. Ce sont des spinelles lacunaires pour lesquels nous avons précisé les limites d'existence en fonction de la température et les variations de paramètre en fonction de la composition.

Il semble qu'il existe, donc, une série de spinelles lacunaires de formule générale :



Pour que ces spinelles lacunaires soient mieux définis, il faut préciser les positions respectives des lacunes et des cations dans le réseau cristallin.

C'est ce qui sera abordé dans le chapitre suivant.

ETUDE CRISTALLOGRAPHIQUE

DES SOLUTIONS SOLIDES



I. GÉNÉRALITÉS

1. Maille cristalline des spinelles

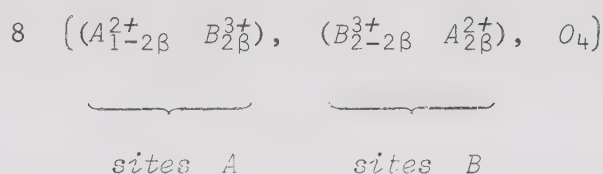
La structure de type spinelle est totalement définie par le groupe d'espace O_h^7 ou $Fd3m$ (17). Elle comprend 56 ions dont les positions sont fixées par les coordonnées suivantes :

- ¶ 8 ions métalliques en position a : $(0, 0, 0)$, $(\frac{1}{4}, \frac{1}{4}, \frac{1}{4})$;
 - ¶ 16 ions métalliques en position d : $(\frac{5}{8}, \frac{5}{8}, \frac{5}{8})$, $(\frac{5}{8}, \frac{7}{8}, \frac{7}{8})$ t ;
 - ¶ 32 ions oxygène en position e : (u, u, u) , $(u, \bar{u}, \bar{u})$,
 $(\frac{1}{4} - u, \frac{1}{4} - u, \frac{1}{4} - u)$, $(\frac{1}{4} - u, \frac{1}{4} + u, \frac{1}{4} + u)$ t ;
- avec les translations : $(0, 0, 0)$ et $(0, \frac{1}{2}, \frac{1}{2})$ t.

u est le paramètre de position des ions oxygène ; si l'origine de la maille est prise sur l'ion en position a $(0, 0, 0)$, il est égal à $\frac{3}{8}$. Les ions oxygène occupent rarement la position idéale ; i l s

s'en écartent selon une direction 111 à partir d'un ion métallique en position α le plus voisin. u est généralement plus grand que la valeur théorique 0,375 (pour $Zn V_2 O_4$, $u = 0,389$; pour $Co V_2 O_4$, $u = 0,385$; pour $Mn V_2 O_4$, $u = 0,388$).

Pour une maille complète $A_8 B_{16} O_{32}$, il existe entre les deux formes extrêmes directe et inverse ⁽¹⁸⁾ des formes intermédiaires dont la formule générale pour un spinelle $A^{2+} B_2^{3+} O_4$ est :



β est le taux d'inversion ;

¶ si $\beta = 0$, le spinelle est direct ;

¶ si $\beta = 0,5$, le spinelle est inverse ;

¶ si $\beta = 0,33$, le spinelle est statistiquement désordonné .

C'est donc la détermination de β qui permet d'atteindre les répartitions atomiques dans un spinelle.

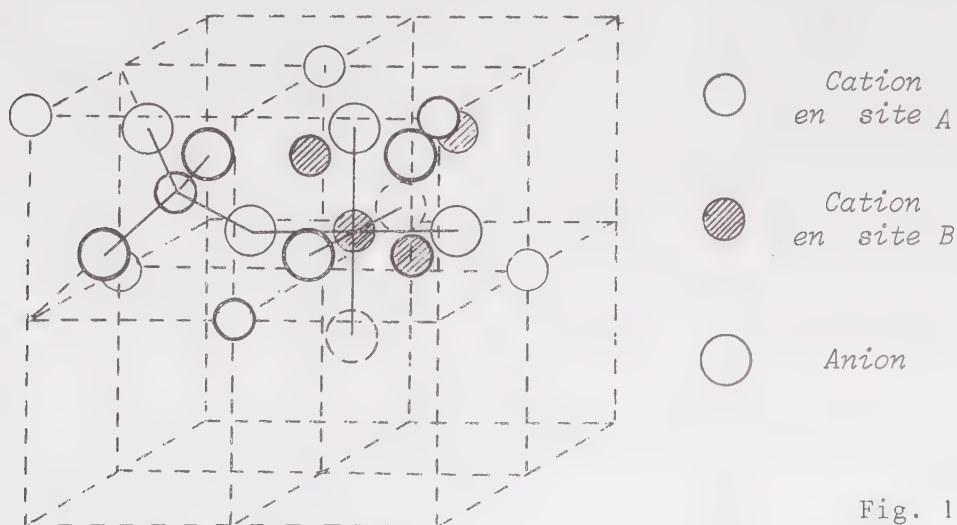
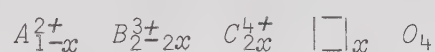


Fig. 16

2. Etude cristallographique des spinelles lacunaires

Dans le cas des séries de spinelles lacunaires étudiés, il faut considérer trois catégories d'ions (A^{2+} , B^{3+} , C^{4+}), répartis dans les deux types de sites.

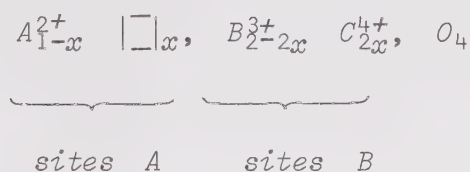
Deux hypothèses sont possibles pour un spinelle lacunaire de formule :



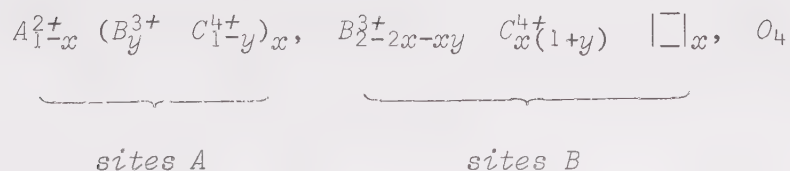
¶ les lacunes sont en sites tétraédriques ;

¶ les lacunes sont en sites octaédriques.

Dans la *première hypothèse* le spinelle direct s'écrit :



Si l'on considère la *deuxième hypothèse*, le spinelle direct peut être écrit sous la forme :



En tenant compte de la répartition statistique des charges, nous

supposons que x ions des sites B (yx ions B^{3+} et $(1-y)$ ions C^{4+}) remplissent les x emplacements vacants des sites A , créant ainsi x lacunes dans les sites octaédriques.

Si z est la proportion de cations B^{3+} passant en sites tétraédriques, on peut représenter d'une façon générale la formule d'un spinelle lacunaire $A_{1-x}^{2+} B_{2-2x}^{3+} C_{2x}^{4+} O_4$ sous les formes :

$$\left\{ \begin{array}{l} \underbrace{A_{(1-x)(1-2\beta)}^{2+} \quad \boxed{}_x \quad B_{2\beta z(1-x)}^{3+} \quad C_{2\beta(1-z)(1-x)}^{4+}}_{\text{sites } A} \\ \\ \underbrace{A_{(1-x)2\beta}^{2+} \quad B_{2-2x-2\beta z(1-x)}^{3+} \quad C_{2x-2\beta(1-z)(1-x)}^{4+}}_{\text{sites } B} \\ \\ O_4 \end{array} \right.$$

cette formule représentant un spinelle à lacunes tétraédriques.

$$\left\{ \begin{array}{l} \underbrace{A_{(1-x)(1-2\beta)}^{2+} \quad (B_y^{3+} \quad C_{1-y}^{4+})_x \quad B_{2\beta z(1-x)}^{3+} \quad C_{2\beta(1-x)(1-z)}^{4+}}_{\text{sites } A} \\ \\ \underbrace{A_{(1-x)2\beta}^{2+} \quad B_{2-2x-xy-2\beta z(1-x)}^{3+} \quad C_{x(1+y)-2\beta(1-x)(1-z)}^{4+} \quad \boxed{}_x}_{\text{sites } B} \\ \\ O_4 \end{array} \right.$$

cette formule correspondant de la façon la plus générale, à 1 a

représentation d'un spinelle à lacunes octaédriques.

3. Description du facteur de structure

La méthode utilisée ici est celle préconisée par Bertaut (19) .
Le facteur de structure F_{hkl} est défini par la relation suivante :

$$(1) \quad F_{hkl} = \sum n_i f_i \cos 2\pi(hx + ky + lz)$$

La maille spinelle présentant une haute symétrie, cette relation prend la forme simple :

$$(2) \quad F_{hkl} = T_1 f_1 + \frac{T_2}{2} f_2 + f_{O2} \cos 2\pi(hx + ky + lz)$$

f_1 et f_2 sont les facteurs de structure correspondant aux sites A et B. Ils dépendent des ions présents dans ces sites. T_1 et T_2 sont des constantes pour un plan déterminé ; ce sont les facteurs par lesquels il faut multiplier respectivement f_1 et f_2 , pour obtenir le facteur de structure du plan considéré. F. Bertaut a classé les plans en différentes catégories selon les valeurs de $(h^2 + k^2 + l^2)$; il a calculé pour chaque catégorie les deux constantes T_1 et T_2 et a donné la valeur de la contribution des ions oxygène dans le cas où $u = \frac{3}{8}$.

La contribution de l'oxygène, nulle ou totale quand $u = \frac{3}{8}$, varie lorsque u s'écarte de cette valeur. Cette contribution doit alors être calculée pour chaque plan, car rien ne permet de prévoir l'importance de la variation.

:	:	:	:	:	:
:	catégorie	$h^2+k^2+l^2$	sites A (T_1)	sites B (T_2)	oxygène
:	=====	=====	=====	=====	=====
:	:	:	:	:	:
:	a	32n	+ 1	+ 2	+4
:	b	16n + 11	$+\frac{\sqrt{2}}{2}$	+ 1	0
:	c	32n + 16	- 1	+ 2	+4
:	:	:	:	:	:
:	d	32n + 12	0	+ 2	-4
:	e	16n + 8	+ 1	0	0
:	f	16n + 3	$-\frac{\sqrt{2}}{2}$	+ 1	0
:	:	:	:	:	:
:	:	:	:	:	:

On a établi la formule permettant de calculer les facteurs de structure F_{hkl} d'un spinelle lacunaire $A_{1-x}^{2+} B_{2-2x}^{3+} C_{2x}^{4+} O_4$, dans le cas où les lacunes sont en sites octaédriques et dans le cas où elles sont en sites tétraédriques.

Soit $f_{A^{2+}}$, $f_{B^{3+}}$, $f_{C^{4+}}$, les facteurs de structure atomique des ions A^{2+} , B^{3+} , C^{4+} ; dans le cas de spinelles à lacunes octaédriques, on a :

$$f_1 = (1-x)(1-2\beta)f_{A^{2+}} + (xy + 2\beta z(1-x)) f_{B^{3+}} + (x(1-y) + 2\beta(1-x)(1-z)) f_{C^{4+}}$$

$$f_2 = 2\beta(1-x) f_{A^{2+}} + (2-x(2+y)-2\beta z(1-x)) f_{B^{3+}} + (x(1+y) - 2\beta(1-x)(1-z)) f_{C^{4+}}$$

En posant $f_{02-} = \sum_i n_i f_i \cos 2\pi(hx + ky + lz) = 0x$, la relation (2) s'écrit :

$$\begin{aligned}
 (3) \quad F_{hkl} = & T_1 \left\{ (1-x) f_{A^{2+}} + xy f_{B^{3+}} + x(1-y) f_{C^{4+}} \right\} \\
 & + \frac{T_2}{2} \left\{ (2-2x-xy) f_{B^{3+}} + x(1+y) f_{C^{4+}} \right\} \\
 & + 0x \\
 & + 2\beta T_1 \left\{ -(1-x) f_{A^{2+}} + z(1-x) f_{B^{3+}} + (1-x)(1-z) f_{C^{4+}} \right\} \\
 & + \beta T_2 \left\{ (1-x) f_{A^{2+}} - z(1-x) f_{B^{3+}} - (1-x)(1-z) f_{C^{4+}} \right\}
 \end{aligned}$$

De même le facteur de structure pour un plan hkl dans le cas d'un spinelle lacunaire à lacunes tétraédriques, est :

$$\begin{aligned}
 (4) \quad F_{hkl} = & T_1 (1-x) f_{A^{2+}} + T_2 \left\{ (2-2x) f_{B^{3+}} + 2x f_{C^{4+}} \right\} \\
 & + 0x \\
 & + \beta (1-x) \left\{ 2T_1 (-f_{A^{2+}} + z f_{B^{3+}} + (1-z) f_{C^{4+}}) \right. \\
 & \quad \left. + T_2 (f_{A^{2+}} - z f_{B^{3+}} - (1-z) f_{C^{4+}}) \right\}
 \end{aligned}$$

Les méthodes radiocristallographiques permettent de déterminer le taux d'inversion total β , mais la valeur des coefficients y et z ne peut être connue par les mesures d'intensité des raies. Nous avons cependant par radiocristallographie étudié les séries de spinelles lacunaires $M_{(1-x)} V_2 O_4$. En effet, l'ion V^{3+} ayant une forte tendance à occuper les sites octaédriques, il est peu probable qu'il passe en sites tétraédriques, alors que V^{4+} occupe beaucoup plus facilement ces sites. Les formules précédentes se simplifient donc :

$$y = z = 0$$

¶ dans le cas où les lacunes sont en sites octaédriques, on a :

$$\begin{aligned} f_1 &= (1-x) f_{A^{2+}} - 2\beta(1-x) f_{A^{2+}} + (x + 2\beta(1-x)) f_{C^{4+}} \\ f_2 &= 2\beta(1-x) f_{A^{2+}} - 2\beta(1-x) f_{C^{4+}} + (2-2x) f_{B^{3+}} + x f_{C^{4+}} \end{aligned}$$

La relation (3) devient :

$$\begin{aligned} (5) \quad F_{hkl} &= T_1 \left\{ (1-x) f_{A^{2+}} + x f_C \right\} + \frac{T_2}{2} \left\{ (2-2x) f_B + x f_C \right\} + O x \\ &+ \beta(1-x)(2 T_1 - T_2)(f_C - f_{A^{2+}}) \end{aligned}$$

¶ dans le cas où les lacunes sont en sites tétraédriques, la relation (4) devient :

$$\begin{aligned} (6) \quad F_{hkl} &= T_1 (1-x) f_{A^{2+}} + T_2 \left\{ (2-2x) f_B + 2x f_C \right\} + O x \\ &+ \beta(1-x)(2 T_1 - T_2)(f_C - f_{A^{2+}}) \end{aligned}$$

Expérimentalement, on détermine seulement l'intensité de chaque plan hkl . Le facteur de structure observé F_O est lié à cette intensité mesurée I_m par la relation :

$$(7) \quad F_O = \sqrt{\frac{I_m}{LP \cdot p}} = \sqrt{I_O}$$

LP est le facteur de *Lorentz-polarisation*, et p le facteur de multiplicité. I_O est appelé intensité observée. Ce facteur de structure observé F_O n'est pas directement égal au facteur de structure calculé F_C . On doit faire intervenir plusieurs facteurs, ce qui donne l'égalité :

$$(8) \quad F_c = K \cdot \Phi(t) \cdot E \cdot F_o$$

K est un facteur de mise à l'échelle ;

$\Phi(t)$ est le facteur de température de *Debye*, qui tient compte de l'agitation thermique des atomes ;

E est une fonction tenant compte de facteurs pour lesquels aucune correction théorique n'est applicable (divergence verticale, perte d'intensité aux bas angles, etc.) En supposant que c'est une fonction continue de θ , on considère que la fonction $\Phi(t)$ en tient compte. $\Phi(t)$ est en effet de la forme

$$A \cdot e^{\frac{B \sin^2 \theta}{\lambda^2 Cu}}$$

La représentation graphique de la fonction $\text{Log} \frac{I_c}{I_o} = f(\sin^2 \theta)$, doit donc être linéaire :

$$(9) \quad \text{Log} \frac{I_c}{I_o} = \frac{2B}{\lambda^2 Cu} \sin^2 \theta + 2 \text{Log} K$$

L'ordonnée à l'origine permet de déterminer K ; la pente de la droite est $\frac{2B}{\lambda^2 Cu}$. Le facteur de structure déterminé expérimentalement et corrigé :

$$(10) \quad F'_o = F_o \cdot K \cdot e^{\frac{B \sin^2 \theta}{\lambda^2 Cu}}$$

est alors égal au facteur de structure F_c calculé à partir des facteurs de structure atomique (relation (5) ou (6) .)

4. Mesure des intensités des raies

Ces mesures ont été effectuées par comptage, en adoptant la méthode par réflexion sur un échantillon plan et en utilisant la raie K_{α} du cuivre.

L'appareil utilisé est un diffractomètre enregistreur *Siemens*. La linéarité du compteur *Geiger* employé a été mesurée. On n'a jamais enregistré un nombre de coups supérieur à 1000 coups / seconde et jusqu'à cette valeur l'indication du compteur est proportionnelle.

Par les mesures d'intensité de raies, on a déterminé pour chaque composé étudié le paramètre u de l'oxygène et le taux d'inversion β , par une méthode d'approximations successives préconisée par *Huber* (20).

Les plans 440 et 800 ont été choisis comme plans étalons. Ils sont indépendants du taux d'inversion β , et la variation de l'intensité calculée n'est que de 3 % environ pour une variation du paramètre de l'oxygène de $u = 0,375$ à $u = 0,385$. De plus, dans une même série de spinelles lacunaires, l'intensité de ces plans 440 et 800 (classe α) varie avec x , mais pour une même valeur de x , I_{α} est indépendante de la position des lacunes. Dans la partie de diagramme étudiée (du plan 400 au plan 822) la raie 440 est la plus intense et nous avons rapporté l'intensité de tous les autres plans à I_{440} .

II. ETUDE CRISTALLOGRAPHIQUE DE $M_{1-x}^{2+} V_{2-2x}^{3+} V_{2x}^{4+} O_4$

1. Série de spinelles lacunaires $Zn_{1-x} V_2 O_4$

On a étudié cinq composés dans cette série.

On a d'abord vérifié les caractéristiques cristallographiques de $Zn V_2 O_4$ pur. u et β ont été déterminés par plusieurs auteurs, (3), (21). Le spinelle est normal ($\beta = 0$) et le paramètre de l'oxygène est $u = 0,389 \pm 0,004$. Nous avons vérifié ces résultats : la courbe $\text{Log } \frac{I_c}{I_o}$ en fonction de $\sin^2 \theta$, tracée pour $u = 0,389$ et $\beta = 0$, est linéaire (Fig. 17).

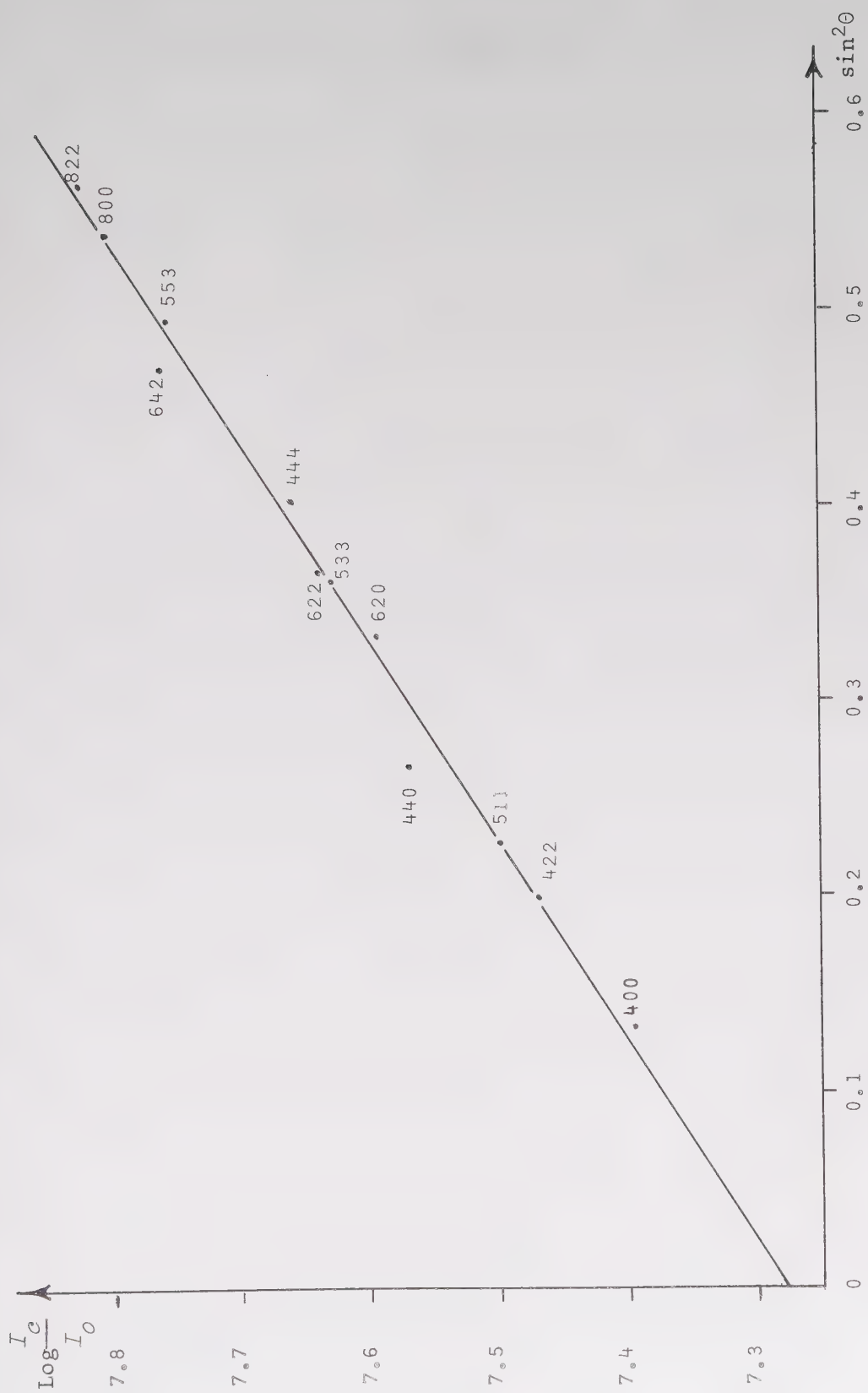
Dans le cas des spinelles lacunaires, un premier examen qualitatif des diagrammes obtenus nous a amenés à faire quelques hypothèses de départ. En effet, l'intensité des plans e ($16n + 8$) est grande. Or ces plans ont une contribution octaédrique nulle et une contribution des ions oxygène très faible pour $u \neq 0,375$ (elle est nulle pour $u = 0,375$). Ces plans n'ont donc pratiquement qu'une contribution tétraédrique. Par contre les réflexions de type d à contribution tétraédrique nulle et à contribution octaédrique maximale sont assez faibles. Ces deux remarques suffiraient à prouver la position octaédrique des lacunes. Une étude approfondie des enregistrements a permis de préciser cette hypothèse.

Les intensités mesurées relatives des différents plans sont rapportées dans le Tableau suivant :

Plans	Ca- té- go- ries	I _m				
		$x = 0$	$x = 0,120$	$x = 0,258$	$x = 0,310$	$x = 0,333$
400	<i>c</i>	35,1	36,6	37,2	38,7	42,3
422	<i>e</i>	55,1	51,0	46,0	41,0	40,5
511	<i>b</i>	83,7	79,0	76,7	75,6	75,0
440	<i>a</i>	100	100	100	100	100
620	<i>e</i>	13,7	12,4	12,2	11,3	11,2
533	<i>b</i>	23,9	23,6	22,5	22,2	22,0
622	<i>d</i>	6,0	6,3	6,9	7,1	7,4
444	<i>c</i>	3,9	4,3	4,4	4,4	4,5
642	<i>e</i>	12,6	13,0	15,8	19,1	21,9
553	<i>b</i>	29,2	33,9	35,1	35,9	36,9
800	<i>a</i>	11,7	12,1	12,5	12,5	12,9
822	<i>e</i>	5,4	5,6	6,9	7,4	8,5

Tableau
des intensités relatives des raies
dans $Zn_{1-x}V_2O_4$

Ces mesures d'intensité ont été faites sur des produits préparés à 1000° C et trempés jusqu'à la température ambiante.



$\text{Zn V}_2 \text{O}_4$ ($u = 0.389$; $\beta = 0$)

Fig. 17

A. Etude de $\text{Zn}_{0.690}\text{V}_2\text{O}_4$

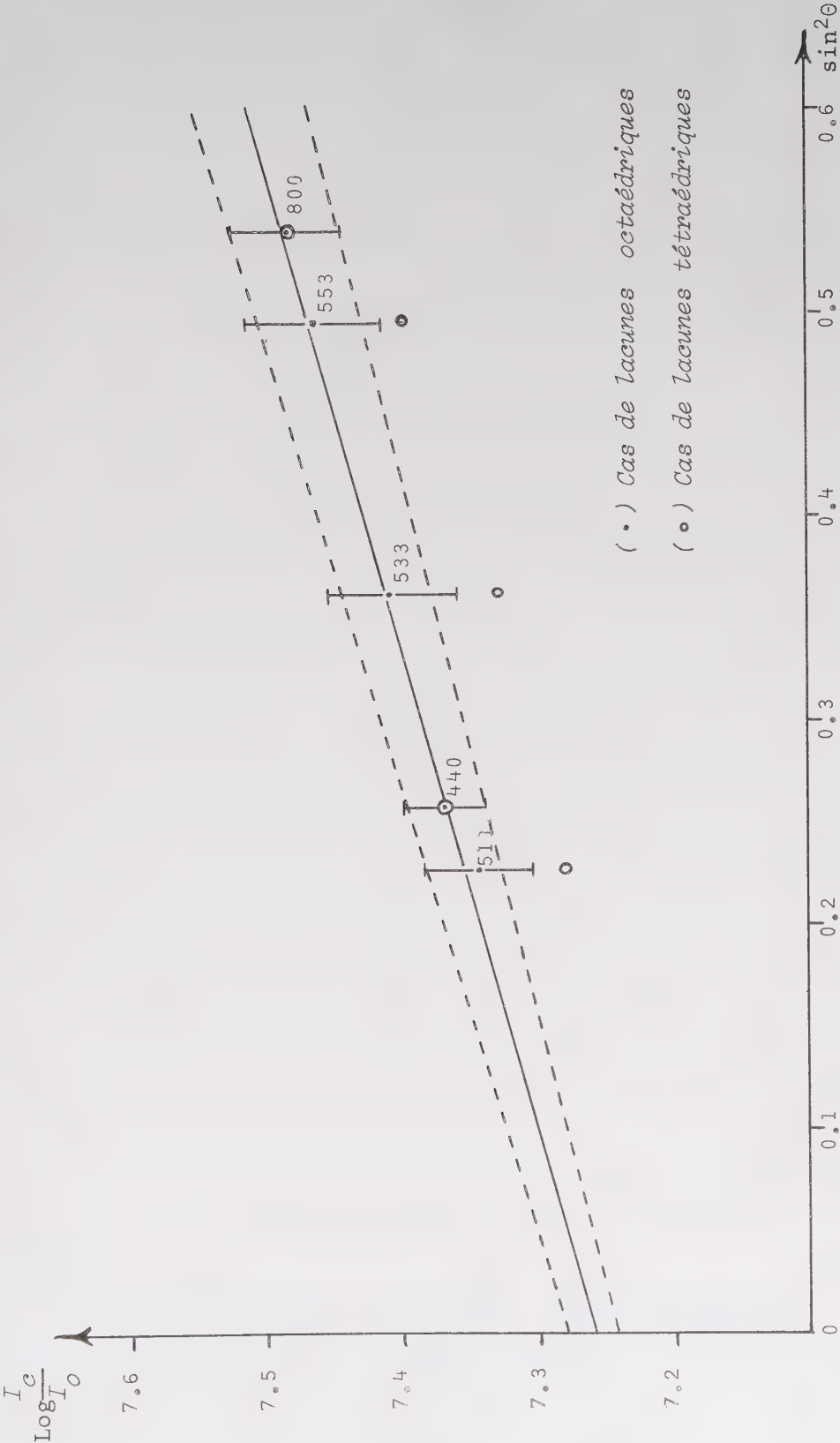
a) détermination du paramètre de l'oxygène.

La détermination de u a été faite sur les plans de la classe b , qui sont pratiquement indépendants du taux d'inversion β . On a calculé les rapports $\frac{I_c}{I_o}$ pour $u = 0,375$, $u = 0,385$, et aussi $u = 0,389$. Ceci a permis de tracer la courbe $\text{Log } \frac{I_c}{I_o}$ en fonction de $\sin^2 \theta$. On constate alors que pour une seule valeur de u ($u = 0,389$), on peut faire passer une droite par les points représentatifs des plans a (440, 800) et b (511, 533, 553), et ceci, uniquement dans le cas de lacunes en sites octaédriques. Nous avons porté sur un même graphique les points correspondant à ces plans dans l'hypothèse de lacunes tétraédriques ; il est alors impossible de faire passer une droite par les points représentatifs des plans a et b dans le tracé de la fonction :

$$\text{Log } \frac{I_c}{I_o} = f(\sin^2 \theta) \quad (\text{Fig. 18})$$

Nous admettrons donc $0,389 \pm 0,003$ comme valeur de u . Les mesures sur u n'ont pu être faites avec plus de précision car les raies correspondant aux plans f , qui varient beaucoup avec u , n'ont pas une intensité assez grande pour être appréciée sur les enregistrements. Nous pouvons considérer qu'il n'y a pas de variation de ce paramètre par passage du spinelle stoechiométrique au spinelle lacunaire. Or, la valeur de u est contrôlée par les atomes en site tétraédrique. S'il n'y a pas de variation ou seulement une faible

variation de u entre $Zn V_2 O_4$ et $Zn_{1-x} V_2 O_4$, l'hypothèse de lacunes en site octaédrique se confirme.



$Zn_{0.690} V_2 O_4$

Fig.18

b) détermination de β .

Le bon alignement des points sur la droite tracée (Fig. 18) laisse prévoir une assez faible valeur du taux d'inversion β ; celle-ci n'est cependant pas négligeable.

Les plans des classes c ($32n + 16$) et e ($16n + 8$) sont très sensibles à β . Il est possible d'établir pour chacun de ces plans une équation reliant F_c et β ⁽¹⁴⁾. En effet, par la définition de la droite $\text{Log } \frac{I_c}{I_o}$ en fonction de $\sin^2 \theta$, B et K sont connus : $B = 0,48$ et $K^2 = 1420 \pm 72$. Cette droite ne pouvant être tracée avec précision que dans le cas de lacunes en sites octaédriques, c'est dans cette hypothèse que nous avons calculé β :

$$(9) \quad \text{Log } \frac{I_c}{I_o} = \frac{2B}{\lambda^2_{Cu}} \sin^2 \theta + 2 \text{ Log } K$$

$$\text{Log } I_c = \frac{2B}{\lambda^2_{Cu}} \sin^2 \theta + 2 \text{ Log } K + \text{Log } I_o$$

Puisque $\text{Log } F_c = \frac{1}{2} \text{Log } I_c$, nous pouvons calculer la vraie valeur de F_c . Les valeurs de $f_{Zn^{2+}}$, $f_{O^{2-}}$, $f_{V^{4+}}$ et $f_{V^{3+}}$ en fonction de $\frac{\sin \theta}{\lambda}$ sont connues ⁽¹⁷⁾. Or la relation (5)

$$F_c = F_{hkl} (\beta = 0) + \beta (f_{V^{4+}} - f_{Zn^{2+}}) (2 T_1 - T_2) (1 - x)$$

donne pour chaque plan (hkl) une valeur de β .

Ces valeurs sont reportées dans le Tableau VII.

Le taux d'inversion β moyen est :

$$\beta = 0,14 \pm 0,02$$

On peut donc conclure à la position des lacunes en sites octaédriques puisque c'est uniquement dans ce cas que u et β ont pu être déterminés. Cette hypothèse a été confirmée par l'étude de quelques rapports :

$$\frac{I_{422}}{I_{440}}, \quad \frac{I_{622}}{I_{440}}, \quad \frac{I_{642}}{I_{800}}, \quad \frac{I_{822}}{I_{800}}$$

Nous avons calculé ces rapports dans quatre cas :

¶ intensité mesurée expérimentalement ;

¶ intensité calculée dans le cas de lacunes en sites tétraédriques et pour $\beta = 0$;

¶ intensité calculée dans le cas de lacunes octaédriques et pour $\beta = 0,14$.

¶ intensité calculée pour des lacunes octaédriques et $\beta = 0$

Les valeurs des rapports d'intensités dans le cas de lacunes tétraédriques sont, pour les quatre couples de plans considérés dans le Tableau VIII, très différentes des valeurs expérimentales. Or, d'après la relation (6), une augmentation du taux d'inversion ferait diminuer la valeur de F_{422} , F_{642} , F_{822} , donc celle de ces rapports :

$$\frac{I_{422}}{I_{440}}, \quad \frac{I_{642}}{I_{800}}, \quad \frac{I_{822}}{I_{800}},$$

mais ferait augmenter la valeur de F_{622} et, par suite, celle du rapport $\frac{I_{622}}{I_{440}}$.

TABLEAU VII

Plans	F_c				β
400	27,92	=	25,20	+ 20,84 β	0,14
422	16,18	=	17,53	- 9,70 β	0,14
620	13,68	=	14,75	- 8,73 β	0,12
444	16,66	=	14,10	+ 17,46 β	0,14
642	15,23	=	13,03	+ 7,93 β	0,16
822	14,14	=	12,53	+ 14,16 β	0,11
$\beta \text{ moyen} = 0,14 \pm 0,02$					

TABLEAU VIII

$\frac{I_1}{I_2}$	$\frac{I_1}{I_2}$ mesuré	$\frac{I_1}{I_2}$ lacunes tétra-édriques	$\frac{I_1}{I_2}$ lacunes octa-édriques	$\frac{I_1}{I_2}$ lacunes octa-édriques
		<i>p o u r</i> $\beta = 0$	<i>pour</i> $\beta = 0,14$	<i>p o u r</i> $\beta = 0$
$\frac{I_{422}}{I_{440}}$	$\frac{0,170}{1,575}=0,1079$	$\frac{187,96}{2420,64}=0,0776$	$\frac{261,79}{2420,64}=0,1081$	$\frac{323,28}{2420,64}=0,1335$
$\frac{I_{642}}{I_{800}}$	$\frac{0,135}{0,758}=0,1781$	$\frac{115,99}{1349,83}=0,0859$	$\frac{231,95}{1349,83}=0,1718$	$\frac{169,78}{1349,83}=0,1258$
$\frac{I_{822}}{I_{800}}$	$\frac{0,112}{0,758}=0,1477$	$\frac{98,42}{1349,83}=0,0731$	$\frac{199,94}{1349,83}=0,1481$	$\frac{157,00}{1349,83}=0,1163$
$\frac{I_{622}}{I_{440}}$	$\frac{0,082}{1,575}=0,0520$	$\frac{154,92}{2420,64}=0,0640$	$\frac{122,97}{2420,64}=0,0508$	$\frac{84,64}{2420,64}=0,0350$

L'étude de ces rapports vérifie donc l'hypothèse de départ.

On a calculé le facteur de reliabilité

$$R = \frac{\sum (F_{corr} - F_o)}{\sum F_o}$$

le facteur de structure corrigé F_{corr} se déduisant du facteur de structure calculé en tenant compte du facteur

$$K \cdot e^{\frac{B \sin^2 \theta}{\lambda^2}}$$

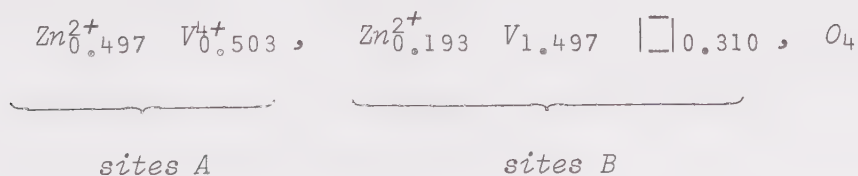
déterminé à partir de la courbe donnant la variation de $\text{Log} \frac{I_c}{I_o}$ en fonction de $\sin^2 \theta$.

Avec les valeurs de u et β obtenues, le facteur de reliabilité est $R = 6,5 \%$.

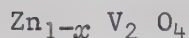
Les caractéristiques du spinelle lacunaire à lacunes octaédriques $Zn_{0.690} V_2 O_4$ sont donc proposées :

$$u = 0,389 \pm 0,003 \quad ; \quad \beta = 0,14 \pm 0,02$$

La répartition des cations et des lacunes dans ce spinelle se traduit par la formule :



B. Etude de quelques autres spinelles lacunaires de la série



Cette étude a été faite de la même façon que la précédente. Nous avons pris comme valeur de u la seule qui permettait de faire passer une droite par les points représentatifs des plans de la catégorie a (440 et 800) et de la catégorie b (511, 533 et 553), dans le cas de lacunes octaédriques (Fig. 19). En tenant compte du fait que les plans très sensibles à u (331, 711, 531) sont inexistantes dans les enregistrements (et pour les spinelles à caractère direct bien marqué en général), la précision des mesures ne permet pas de voir une variation de paramètre de l'oxygène. On admettra donc que celui-ci, constant pour toute la série de spinelles lacunaires, est égal à $0,389 \pm 0,003$.

Pour chaque spinelle étudié, on a vérifié, comme pour $\text{Zn}_{0,690}\text{V}_2\text{O}_4$, l'hypothèse de lacunes octaédriques en comparant les valeurs de plusieurs rapports d'intensité. Le Tableau IX montre la répartition des cations et des lacunes dans ces spinelles lacunaires à lacunes octaédriques. De même, pour chaque spinelle étudié, on a déterminé la valeur du taux d'inversion. Tous ces résultats sont rapportés dans le Tableau X.

L'augmentation du taux d'inversion est continue lorsque x augmente. Elle paraît cependant grande, compte tenu de la très forte affinité du zinc pour les sites tétraédriques et, parallèlement, celle du Vanadium trivalent pour les sites octaédriques.

Les approximations de la méthode et, en particulier, celles des mesures d'intensité, ne permettent pas toutefois d'affirmer dans le cas du Zinc, qu'une telle inversion a effectivement eu lieu. On pourrait penser qu'une étude du spectre infra-rouge préciserait la position des différents cations dans les deux sortes de sites, et permettrait ainsi de vérifier les résultats obtenus par la méthode de calcul des facteurs de structure.

Or, nos résultats n'ont fait que confirmer ceux obtenus par Tarte ⁽²³⁾, en montrant que dans un réseau spinelle il n'y a pas uniquement "vibrations séparées" des tétraèdres $M O_4$ et des octaèdres $M' O_6$, mais que tous les atomes de la maille participent à chacun des modes de vibration. Les vibrations ne sont pas isolées, et les différents cations ne gardent pas leur individualité.

En effet, le spectre de $Zn V_2 O_4$ pur présente deux fortes bandes d'absorption à 490 cm^{-1} et à 610 cm^{-1} . Ces deux bandes sont respectivement attribuées à la vibration ν_3 des tétraèdres $Zn O_4$ et à la vibration des octaèdres $V O_6$.

Or la formation de spinelles lacunaires par introduction de $V O_2$ dans le réseau, n'entraîne qu'un élargissement des bandes sans apparition de nouvelles vibrations. Cet élargissement semblerait donc dû à l'hétérogénéité d'occupation des sites, mais ne permet pas de préciser quels sont les cations effectivement présents dans les deux sortes de sites.

TABLEAU IX

:	:	:	:	:	:
:	x	:	sites A	:	sites B
:	:	:	:	:	:
:	:	:	:	:	:
:	0,120	:	$Zn_{0.774}^{2+} V_{0.226}^{4+}$	:	$Zn_{0.106}^{2+} V_{1.760}^{3+} V_{0.014}^{4+} \square _{0.120}$
:	:	:	:	:	:
:	:	:	:	:	:
:	0,258	:	$Zn_{0.564}^{2+} V_{0.436}^{4+}$	:	$Zn_{0.178}^{2+} V_{1.484}^{3+} V_{0.080}^{4+} \square _{0.258}$
:	:	:	:	:	:
:	:	:	:	:	:
:	0,333	:	$Zn_{0.374}^{2+} V_{0.626}^{4+}$	:	$Zn_{0.293}^{2+} V_{1.334}^{3+} V_{0.040}^{4+} \square _{0.333}$
:	:	:	:	:	:
:	:	:	:	:	:
:	:	:	:	:	:

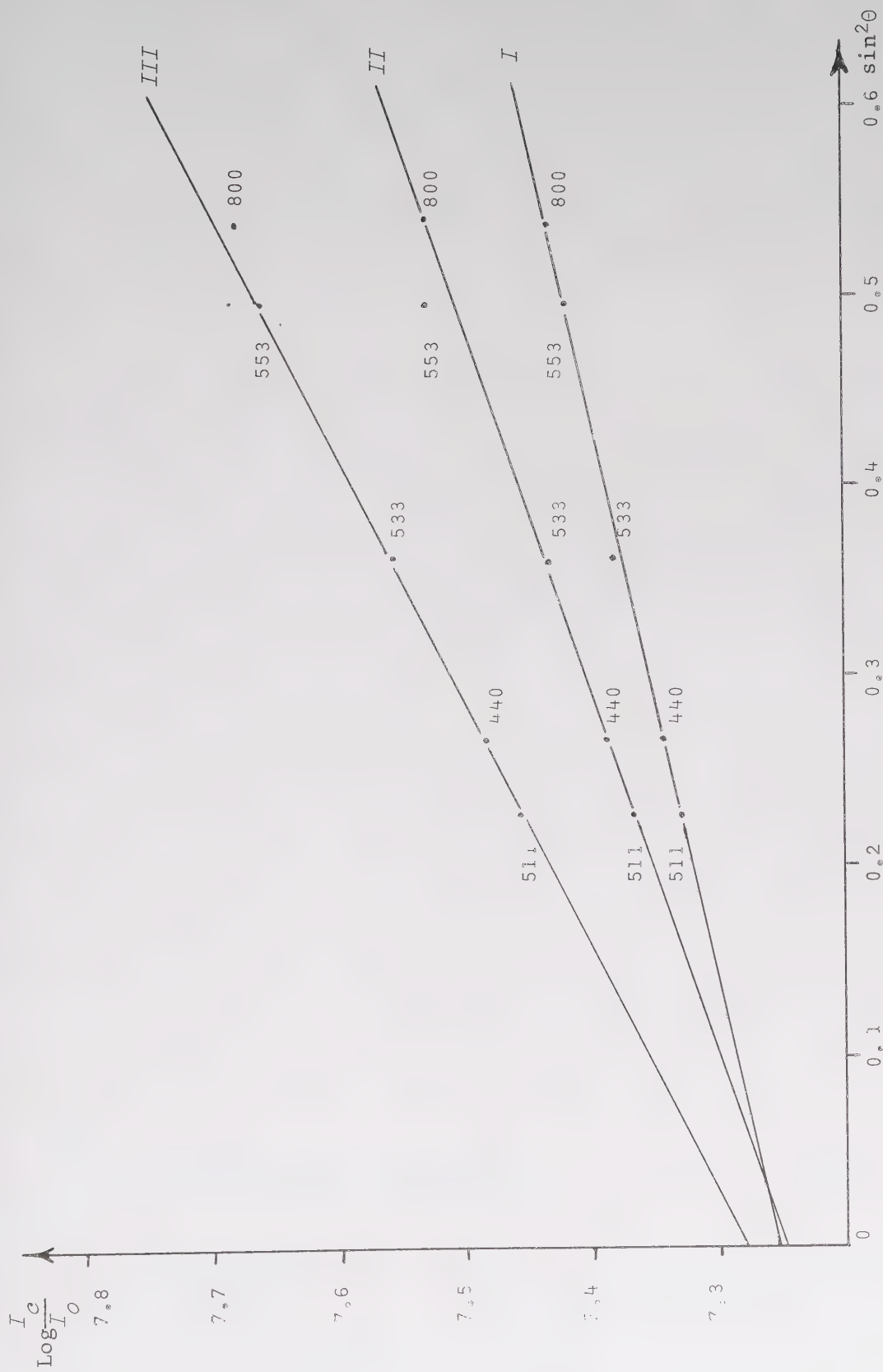
TABLEAU X

:	:	:	:	:	:
:	:	:	$x = 0,120$	:	:
:	:	:	:	:	:
:	Plans	:	F_c	:	β
:	:	:	:	:	:
:	400	:	$28,03 = 26,73 + 26,58 \beta$	:	0,049
:	422	:	$18,86 = 19,47 - 12,37 \beta$	:	0,049
:	620	:	$15,32 = 15,95 - 11,14 \beta$	:	0,059
:	642	:	$13,70 = 14,92 - 10,70 \beta$	:	0,041
:	822	:	$15,28 = 13,69 + 18,06 \beta$	:	0,088
:	:	:	:	:	:
:	:	:	$\beta \text{ moyen} = 0,06 \pm 0,02$	:	:
:	:	:	:	:	:

TABLEAU X (suite)

$x = 0,258$				
Plans	F_c			β
400	27,43	=	25,03 + 22,41 β	0,11
620	14,14	=	15,63 - 9,39 β	0,15
444	16,83	=	14,36 + 18,04 β	0,13
642	14,15	=	13,33 + 8,53 β	0,10
822	13,81	=	12,79 + 7,61 β	0,13
$\beta \text{ moyen} = 0,12 \pm 0,03$				

$x = 0,333$				
Plans	F_c			β
400	28,96	=	25,02 + 20,14 β	0,19
422	16,02	=	17,98 - 9,38 β	0,20
620	13,54	=	15,15 - 8,44 β	0,19
444	16,53	=	13,97 + 8,11 β	0,30
642	16,01	=	13,69 + 7,67 β	0,29
822	14,83	=	12,41 + 13,68 β	0,18
$\beta \text{ moyen} = 0,22 \pm 0,05$				



$\text{Zn}_{1-x}\text{V}_2\text{O}_4$ ($I : x = 0.333$; $II : x = 0.258$;
 $III : x = 0.120$)

Fig. 19

2. Série de spinelles lacunaires $\text{Co}_{1-x}^{2+} \text{V}_2 \text{O}_4$

La même étude a été faite sur les spinelles lacunaires $\text{Co}_{1-x} \text{V}_2 \text{O}_4$. Le paramètre u de l'oxygène, et le taux d'inversion β ont été déterminés pour le spinelle pur $\text{Co} \text{V}_2 \text{O}_4$.

$$u = 0,385 \pm 0,004 ; \quad \beta = 0$$

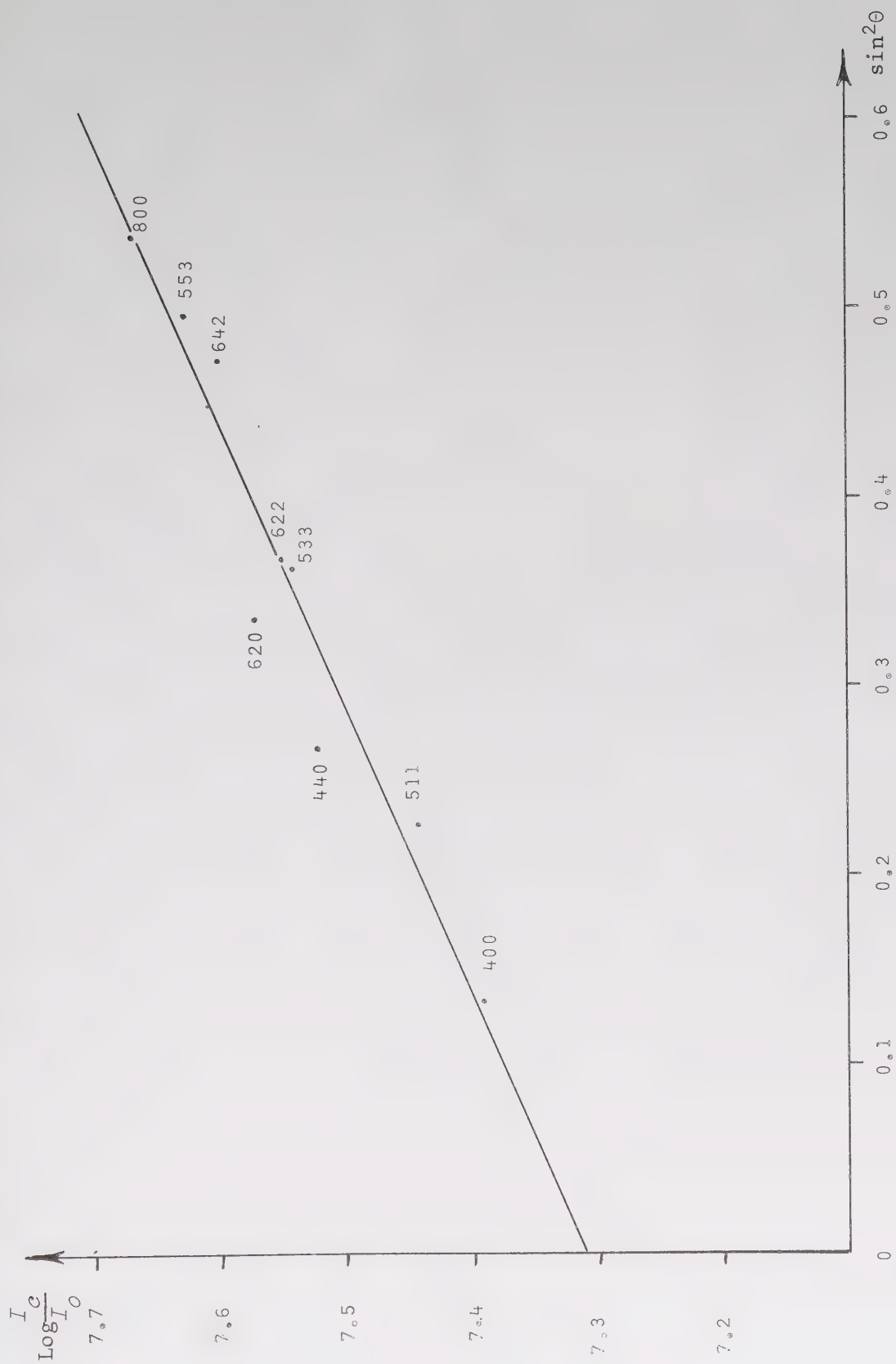
La représentation graphique de $\text{Log } \frac{I_c}{I_o}$ en fonction de $\sin^2 \theta$ est linéaire pour ces valeurs de u et β (Fig. 20).

Dans la série $\text{Co}_{1-x} \text{V}_2 \text{O}_4$, la distribution des cations a été déterminée pour les spinelles lacunaires dont les formules correspon- daient à $x = 0,149$ et $x = 0,221$. Comme dans le cas de $\text{Zn}_{1-x} \text{V}_2 \text{O}_4$, le paramètre u de l'oxygène n'a pu être déterminé avec une précision suffisante pour permettre d'apprécier une variation faible. Nous avons donc admis que le paramètre u restait égal à 0,385 (Fig. 21).

Par contre, le taux d'inversion β augmente beaucoup avec x ; en effet, $\beta = 0,24$ pour $x = 0,149$, et $\beta = 0,28$ pour $x = 0,221$. Ces valeurs du taux d'inversion, plus élevées que celles observées dans la série $\text{Zn}_{1-x} \text{V}_2 \text{O}_4$, confirment bien la forte tendance du cobalt à occuper préférentiellement les sites octaédriques.

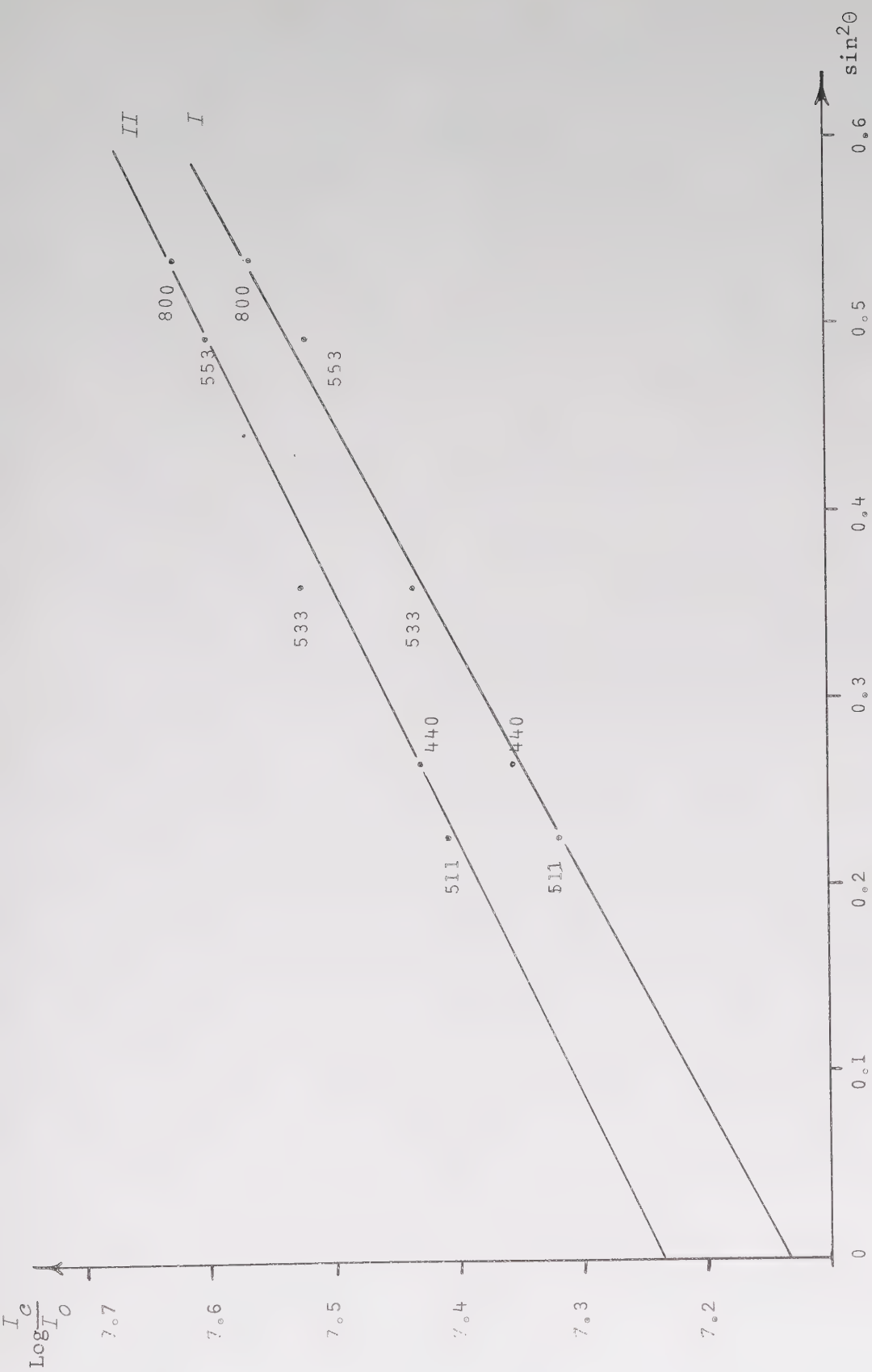
3. Interprétation des résultats

La détermination des caractéristiques cristallines de ces spi-



$\text{Co V}_2 \text{O}_4$ ($u = 0.385$; $\beta = 0$)

Fig. 20



$\text{Co}_{1-x}\text{V}_2\text{O}_4$ ($I : x = 0,221 ; II : x = 0,149$)

Fig. 21

nelles lacunaires permet de donner une explication de la diminution paramétrique de la maille dans les séries $M_{1-x} V_2 O_4$ quand x augmente. En sites tétraédriques, la perte de cations M^{2+} est compensée par l'introduction d'ions Vanadium. L'ion V^{4+} ayant une tendance plus grande que l'ion V^{3+} à occuper les sites tétraédriques, on peut penser que les lacunes sont remplacées par V^{4+} dans ces sites. Le rayon ionique de V^{4+} est plus petit que ceux des cations M^{2+} étudiés. Il est donc normal d'observer une diminution de paramètre. Cette diminution est d'autant plus grande que la différence de rayons ioniques est importante (c'est le cas de $Cd_{1-x} V_{2-2x}^{3+} V_{2x}^{4+} O_4$). Dans le cas du spinelle lacunaire de formule $Mg_{1-x} V_2 O_4$, au contraire, la différence des rayons ioniques est très faible ($r_{V^{4+}} = 0,64 \text{ \AA}$; $r_{Mg^{2+}} = 0,65 \text{ \AA}$) et la variation du paramètre observée est la plus faible.

Nous avons vu que dans cette série de spinelles lacunaires, lorsque x augmente, le paramètre de l'oxygène ne varie pas, mais le taux d'inversion augmente. Les liaisons (métal en site tétraédrique—oxygène) $M_A—O$ deviennent plus covalentes. Or, Poix (22) a montré que dans un spinelle $u = 0,25 + \frac{A}{a\sqrt{3}}$ (a est le paramètre de la maille ; A est la somme des distances $M_A—O$). Puisque u est constant, une diminution de A doit donc entraîner une diminution du paramètre de la maille cristalline.

Par contre, dans le cas des spinelles lacunaires de formule générale $M_{1-x}^{2+} V_{2-2x}^{3+} Ti_{2x}^{4+} O_4$, l'ion Ti^{4+} allant en sites tétraédriques, rend les liaisons $M_A—O$ moins covalentes. En effet,

Ti^{4+} a la configuration d'un gaz rare et n'a donc pas de tendance à former des liaisons covalentes. Il se crée une hétérogénéité de cations. L'énergie coulombienne du réseau $V = M \frac{e^2}{a}$ (avec V : énergie coulombienne ; M : constante de *Madelung* ; a : paramètre de la maille) diminue, ce qui se traduit par une augmentation du paramètre de la maille cristalline.

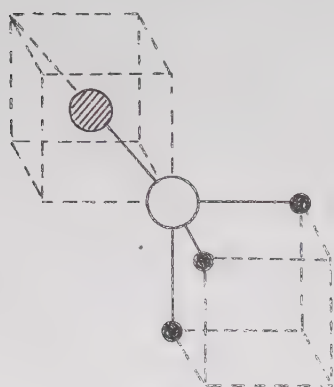
Le résultat le plus surprenant de cette étude est certainement le fait de trouver des ions Zn^{2+} en sites octaédriques dans les composés lacunaires $Zn_{1-x}V_2O_4$. Ce résultat est beaucoup plus logique pour les autres cations A^{2+} .

Ce serait actuellement le seul cas connu de cette espèce. En effet, dans $Zn_2Ti_3O_8$ et $Zn_2Ge_3O_8$ qui ont des lacunes en sites octaédriques ⁽³²⁾, Zn^{2+} est exclusivement en sites tétraédriques. Mais dans ces deux cas, il y a suffisamment d'ions Zn^{2+} pour occuper ces sites, alors que ce n'est pas vrai pour $Zn_{1-x}V_2O_4$.

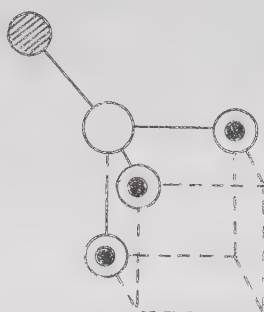
Donc, même si tout le Zinc restait en position tétraédrique, il doit y avoir des ions Vanadium (probablement V^{4+}) en sites tétraédriques. La proportion de Zn^{2+} trouvée dans les sites octaédriques pourrait être mise sur le compte de l'imprécision due à la mesure et au calcul des facteurs de structure. Ce résultat devra donc être contrôlé par d'autres méthodes pour être complètement admis.

On peut cependant discuter dès à présent de cette éventualité. Et pour cela, comparons les configurations possibles de l'environnement d'un ion O^{2-} dans les spinelles non lacunaires et dans Zn_2VO_4 , environnement qui conditionne la stabilité de la structure spinelle.

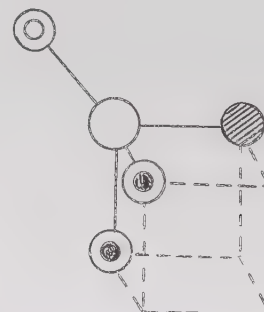
Les configurations suivantes seront plausibles si on admet que V^{4+} ou Ti^{4+} peuvent se placer en sites tétraédriques, puisqu'ils ne subissent aucune stabilisation en sites octaédriques par influence du champ cristallin.



(a)

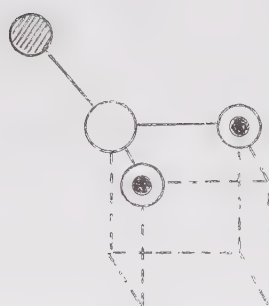


(b)

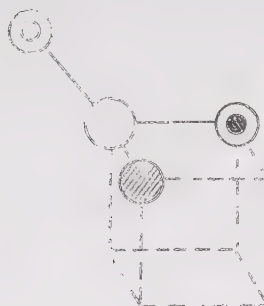


(c)

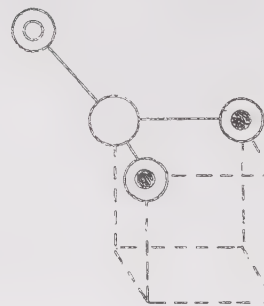
(I) : Motifs sans lacunes



(a)

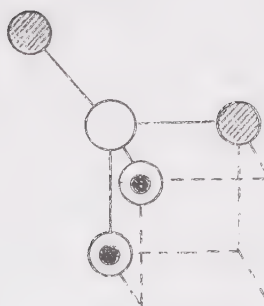


(b)



(c)

(II) : Motifs avec lacunes



(III)

LÉGENDE :



Ion Zn^{2+}



Ion V^{3+}



Ion O^{2-}



Ion V^{4+}



Ion V^{3+}
ou V^{4+}

$I_{(a)}$, $I_{(b)}$, $I_{(c)}$ correspondent aux motifs sans lacunes : le premier est celui que l'on trouve dans $Zn V_2 O_4$, les deux autres peuvent exister dans les solutions solides $Zn_{1+x} V_x^{4+} V_{2-x}^{3+} O_4$. Le motif de type $I_{(c)}$ peut exister dans $Zn_{1+x} V_{2-x} O_4$ avec le motif de type III. Il est aussi possible dans $Zn_{1-x} V_2 O_4$ mais seulement dans des conditions où le désordre des cations et de la lacune dans les différents sites est favorisé, c'est-à-dire à haute température. Précisément, le nombre de lacunes x possible continue à augmenter dans le système $(1-x) Zn V_2 O_4 \longrightarrow 2x V O_2$ lorsque la température s'élève (à $1200^\circ C$ x limite est égal à 0,502).

Pour des solutions solides trempées à partir d'une même température, on trouve que le passage d'ions Zn^{2+} en sites octaédriques augmenterait lorsque x augmente. Donc, sous réserve de vérification par d'autres méthodes, on pourrait attribuer la présence d'ions Zn^{2+} en sites octaédriques à la présence de motifs de type $I_{(c)}$ qui correspondent à une inversion par désordre dans le motif $I_{(b)}$. L'énergie électrostatique y est en effet pratiquement la même que dans un motif $I_{(a)}$. Par contre, le motif $II_{(b)}$ est moins probable, et nécessiterait une énergie de désordre élevée. Mais le fait que le taux de lacunes le plus élevé est obtenu à température élevée, n'exclut pas ce type de désordre.

Aucune comparaison ne peut être faite avec des produits recuits jusqu'à la température ambiante car x limite n'excède pas 0,2 et le taux d'ions Zn^{2+} en sites octaédriques y est trop faible pour être significatif.

La composition des solutions solides ayant une lacune pour trois sites octaédriques serait $Zn_{\frac{1}{3}} V_{\frac{2}{3}} \square_{\frac{1}{3}} V_{\frac{1}{3}} O_4$. Elle ne peut

être obtenue ici mais on peut sans doute l'atteindre en recherchant les conditions appropriées de température et de pression d'oxygène . Dans ce cas, tous les motifs seraient de type II lacunaire.

La composition $Zn_{\frac{1}{2}} \left[\square \right]_{\frac{1}{2}} V_2 O_4$, soit un site octaédrique vacant sur quatre, a été atteinte à 1200°C .

Le taux de distribution β de M^{2+} dans les sites octaédriques, est nettement plus élevé avec Co^{2+} et Mn^{2+} pour une même limite x de la solution solide:

$$\beta = 0,24 \quad \text{pour} \quad Co_{0,851} V_2 O_4$$

$$\beta = 0,06 \quad \text{pour} \quad Zn_{0,880} V_2 O_4$$

Dans la série de spinelles lacunaires $M_{1-x}^{2+} V_{2-2x}^{3+} Ti_{2x}^{4+} O_4$, la tendance de l'ion Ti^{4+} à occuper les sites tétraédriques étant moins grande que celle de l'ion V^{4+} , la limite de x est donc plus basse pour les mêmes conditions de température et de pression d'oxygène, que celle de la série $M_{1-x} V_2 O_4$.

DISCUSSION ET CONCLUSION

1. Mise en évidence d'une nouvelle série de spinelles lacunaires

Ce travail a conduit essentiellement à la mise en évidence d'une nouvelle série de spinelles lacunaires stables à basse et haute températures. Cette série est basée sur les spinelles de Vanadium III, $M V_2 O_4$ et se forment dans l'étude des pseudo-binaires $M V_2 O_4$ — $V O_2$ et $M V_2 O_4$ — $Ti O_2$ où le métal M peut être Mg , Mn , Fe , Co , Zn , Cd . Le taux de lacunes des spinelles $M_{1-x} V_2 O_4$ augmente avec la température pour une pression d'oxygène donnée, et atteint la valeur inattendue de $x = 0,5$ pour $Zn_{1-x} V_2 O_4$ à $1200^\circ C$. Dans le cas des autres éléments, il y a dissociation du spinelle lacunaire avec formation d'un oxyde de type $V_n O_{2n-1}$ (surtout $V_4 O_7$).

Comme l'on connaissait déjà l'existence de solutions solides de type spinelle (non lacunaires) dans les pseudo-binaires $M V_2 O_4$ — $M_2 V O_4$: $M_{1+x} V_{2-x} O_4$, on a donc vérifié la présence d'un domaine ternaire de solutions solides de type spinelle lacunaire dans le ternaire $M O$ — $V_2 O_3$ — $V O_2$.

On peut donc s'attendre à généraliser ce type de spinelles

¶ en remplaçant $V O_2$ par d'autres oxydes d'éléments tétravalents, ce qui a été fait ici en partie avec $Ti O_2$;

¶ en remplaçant $V_2 O_3$ par des homologues tels que $Al_2 O_3$, $Cr_2 O_3$ etc. D'ores et déjà des travaux effectués dans le laboratoire ont montré que cette généralisation est certaine bien qu'elle ait des limites.

2. Le système $Zn-V_2 O_3-V O_2$ et le problème de l'existence de $Zn_2 V O_4$

Les études ont été plus particulièrement approfondies dans le cas de $Zn-V_2 O_3-V O_2$. Un doute subsistait quant à l'existence de $Zn_2 V O_4$, affirmée par *Poix*, contredite par *Reuter*. Aucun de ces auteurs, malgré le soin apporté à leurs expériences, n'avait contrôlé la pression d'oxygène à laquelle ils préparaient le produit (il est seulement fait état de préparation de tubes scellés " vidés ", mais sans préciser à quel degré).

Il est apparu que la pression d'oxygène joue un rôle important en ce qui concerne la stabilité de $Zn_2 V O_4$ donc des solutions solides $Zn_{1+x} V_{2-x} O_4$ pour une température donnée. Le domaine de stabilité en pression se situe précisément autour des valeurs usuelles de pression résiduelle obtenues dans les tubes scellés vidés par les pompes à diffusion classiques (10^{-3} à 10^{-5} Torr) pour des températures de 600° à 1200° C.

On s'est borné à conduire les mesures à deux pressions différentes pour la température de 1000° C : l'une ($p_{O_2} \approx 2 \cdot 10^{-2}$ mm), où $Zn_2 V O_4$ est stable à 1000° C ; l'autre ($p_{O_2} \leq 10^{-5}$ mm), où $Zn_2 V O_4$ perd de l'oxygène pour donner $Zn O$ et une solution so-

lide $Zn_{1+x} V_{2-x} O_4$. La limite $x = 0,5$ obtenue par Reuter à une température voisine de $950^\circ C$ semble donc une coïncidence et doit varier avec la pression d'oxygène. Une étude plus détaillée est donc nécessaire sur ce sujet.

L'existence de $Zn_2 V O_4$ et de solutions solides $Zn_{1+x} V_{2-x} O_4$ avec $x > \frac{1}{2}$ est confirmée par l'étude de la réduction de $V_2 O_5$ par le Zinc..

3. Etude cristallographique et essais de détermination de la distribution des lacunes et des cations

De cette étude, il ressort que les oxydes $M_{1-x} V_2 O_4$ (et par extension $M_{1-x+y} V_{2-y} \square_x O_4$) ont des sites octaédriques vacants. La détermination de la distribution des cations est compliquée par la présence des lacunes en sites octaédriques. On utilise la méthode de variation des facteurs de structure. Lorsque le nombre de lacunes augmente, il y a tendance au désordre dans l'occupation des sites cationiques avec remplacement de M^{2+} par V^{4+} dans les sites tétraédriques. Bien que cela ne soit pas habituel, ce phénomène semblerait se produire même dans le cas de $Zn_{1-x} V_2 O_4$, bien que dans des proportions moindres. Cela peut se justifier en constatant que de toute façon il doit y avoir de plus en plus de Vanadium IV en sites tétraédriques quand x augmente ; l'inversion s'expliquerait par l'intervention d'un désordre à courte distance.

Aucune trace d'ordre à grande distance dans la distribution des lacunes n'est apparue dans les conditions de l'étude, sans doute

parce que les produits utilisés étaient généralement trempés. Mais un ordre n'est pas exclu à basse température.

Quant aux solutions solides de type $M_{1+x} V_{2-x} O_4$, les variations du paramètre sont étudiées pour $M = Zn$ en fonction de x . Les expériences entreprises sont cependant insuffisantes pour relier ces variations à la distribution des cations.

En bref, ce travail est une introduction à des études plus approfondies sur une nouvelle série de spinelles lacunaires et incite à reprendre celle des spinelles mixtes de Vanadium iii et iv. En particulier le rôle de la tension d'oxygène au-dessus du solide, qui a généralement été ignoré du chercheur jusqu'ici, est à examiner en détail car il a simplement été exploré dans cette étude.

B I B L I O G R A P H I E

- (1) A. Wold, R.J. Arnott, N. Menyuk—J. appl. Phys. Supplement to vol. 33-3 (1962).
- (2) W. Rüdorff, B. Reuter—Z. anorg. allg. Chem., 253, p. 177 (1947).
- (3) H.M. Richardson, F. Ball, G.R. Rigby—Trans. Brit. Ceram. Soc., 53, p. 376 (1954).
- (4) D.B. Rogers, R.J. Arnott, A. Wold, J.B. Goodenough—J. Phys. Chem. Solids, 24-3, p. 347 (1963).
- (5) B. Reuter, G. Marx—Naturwissenschaft, 47, p. 539 (1960).
- (6) G.H.B. Lovell—Trans. Brit. Ceram. Soc., 50, p. 315 (1951).
- (7) Gally, Pouchard—Bull. Soc. Chim., n° 1, p. 261 (1967).
- (8) Reuter, Siewert—Z. anal. Chem., 162, p. 175 (1958).
- (9) G. Anderson—Acta Ch. Scand., 8, p. 1599 (1954).
- (10) Rüdorff, Walter, Becker—Z. anorg. allg. Chem., 285, p. 287 (1956).
- (11) Reuter—Colloque International du C.N.R.S., Bordeaux, (1964).
- (12) B. Reuter, J. Jaskowsky, E. Riedel—Z. electrochem. Ber. Bunsenges. physik. Chem., 63 (8), p. 937 (1959)

- (¹³) *B. Reuter, Kl. Müller*——Z. anorg. allg. Chem., 370 (5-6), p. 262 (1969).
- (¹⁴) *Bernier, Poix, Michel*——Bull. Soc. Chim., p. 1724 (1963).
- (¹⁵) *T. Katsura, M. Hasegawa*——Bull. Ch. Soc. Jap., 40, p. 561, (1967).
- (¹⁶) *A. Weissler*——Industrial and Engineering Chemistry, 17(12), p. 775 (1945).
- (¹⁷) *Tables Internationales.*
- (¹⁸) *Barth, Posjnak*——Z. kristall., 82, 325, p. 341 (1932).
- (¹⁹) *F. Bertaut*——C. R. Acad. Sci. Fr., 230, p. 213 (1950).
- (²⁰) *Huber*——Thèse, Paris (1938).
- (²¹) *Rüdorff, Reuter*——Z. anorg. allg. Chem., 253, p.194, (1947).
- (²²) *Poix*——Colloque International du C. N. R. S., Bordeaux , (1964).
- (²³) *P. Tarte*——Thèse d'Agrégation de l'Enseignement Supérieur, Bruxelles (1965).
- (²⁴) *Masami Watanabe, Takenchi, Ito*——Kogyo kagaku Zasshi, 68 (11), p. 2224 (1965).
- (²⁵) *Takamichi Toda, Kaji Kossuge, Sukiji Kachi*——Nippon Kagaku Zasshi, 87 (12), p. 1311 (1966).
- (²⁶) *Kaji Kossuge*——J. Phys. Chem. Solids, 28 (8), p.1613 (1967).
- (²⁷) *Thomas, Tudo, Tridot*——C. R. Acad. Sci. Fr., 265 (3), p. 183 (1967).
- (²⁸) *Wakihara, Masataka ; Katsura, Takashi*——Met. Trans., 1, 363, (1970).
- (²⁹) *Okinaka, Hidyuchi ; Nagasawa, Koichi ; Kosuge, Kaji ; Bando, Yoshichika ; Kachi Sukeji ; Takada, Toshio*——J. Phys. Soc. Jap. , 28 (3), p. 803 (1970).

- (³⁰) *Okinaka, Hideguki ; Kosuge, Kaji ; Kaji, Sukeji*—— Jap. J. Appl. Phys., 9 (2), p. 224 (1970).
- (³¹) *J.S. Anderson, A.S. Kahn*——J. less common metals, 2 2 (2), p. 209 (1970).
- (³²) *Joubert, Durif*, C.R. Acad. Sci. Paris, 256 (21) p.4403 (1963)

TABLE DES MATIÈRES

INTRODUCTION	1
MÉTHODE NOUVELLE DE PRÉPARATION DES SPINELLES DE VANADIUM TRI- VALENT $M V_2 O_4$	5
I. PRODUITS INITIAUX ET MODE OPÉRATOIRE	6
II. MÉCANISME DE RÉACTION	8
III. DOSAGE DES SPINELLES FORMÉS	13
IV. FORMATION DE SPINELLES MIXTES	16
ETUDE DES SYSTÈMES $M V_2 O_4$ — $V O_2$	18
Figure 1	19
I. ETUDE DES PSEUDO-BINAIRES $M V_2 O_4$ — $V O_2$	20
1. Traitement des échantillons	20
2. Détermination de la limite de solution solide en fonction de la température	21
Figure 2	23
Figure 3	24
Figure 4	24
Figure 5	25

3. Vérification de la limite de composition des solutions solides par analyse thermique différentielle	27
<i>Figure 6</i>	30
4. Comportement des solutions solides à haute température ..	32
II. VARIATION DES PARAMÈTRES CRISTALLINS DES SPINELLES EN FONCTION DE LA COMPOSITION DES SOLUTIONS SOLIDES	34
<i>Figure 7</i>	35
III. NATURE DES SOLUTIONS SOLIDES	36
<i>Figure 8</i>	38
 ETUDE DES SOLUTIONS SOLIDES $\text{Zn V}_2 \text{O}_4$ — $\text{Zn}_2 \text{V O}_4$	41
I. CONDITIONS D'EXISTENCE ET LIMITE DES SOLUTIONS SOLIDES	42
II. VARIATIONS DES PARAMÈTRES CRISTALLINS DES SPINELLES EN FONCTION DE LA COMPOSITION DE LA SOLUTION SOLIDE	43
<i>Figure 9</i>	45
 ETUDE DU SYSTÈME $\text{V}_2 \text{O}_5$ — Zn	46
<i>Figure 10</i>	50
 ETUDE DES SOLUTIONS SOLIDES $(1-x) \text{M V}_2 \text{O}_4$ — $2x \text{Ti O}_2$	52
I. LIMITE DE COMPOSITION DES SOLUTIONS SOLIDES EN FONCTION DE LA TEMPÉRATURE	52
<i>Figure 11</i>	56
<i>Figure 12</i>	57
<i>Figure 13</i>	58
II. NATURE DES SOLUTIONS SOLIDES	59
<i>Figure 14</i>	60
<i>Figure 15</i>	62

ETUDE CRISTALLOGRAPHIQUE DES SOLUTIONS SOLIDES

	M_{1-x}^{2+}	V_{2-2x}^{3+}	M_{2x}^{4+}	O_4	64
I. GÉNÉRALITÉS					64
1. Maille cristalline des spinelles					64
2. Etude cristallographique des spinelles lacunaires					66
3. Description du facteur de structure					68
4. Mesure des intensités des raies					73
II. ETUDE CRISTALLOGRAPHIQUE DE M_{1-x}^{2+} V_{2-2x}^{3+} V_{2x}^{4+} O_4					74
1. Série de spinelles lacunaires Zn_{1-x} V_2 O_4					74
Figure 17					76
Figure 18					78
Figure 19					87
2. Série de spinelles lacunaires Co_{1-x} V_2 O_4					88
3. Interprétation des résultats					88
Figure 20					89
Figure 21					90
DISCUSSION ET CONCLUSION					96
BIBLIOGRAPHIE					100
TABLE DES MATIÈRES					103

